Lehrbuch

der

Düngerfabrikation

und

Anleitung

zur

chemischen Untersuchung der Handelsdünger.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Lehrbuch

der

Düngerfabrikation

und

Anleitung

zur

chemischen Untersuchung der Handelsdünger

von

Dr. **Paul Wagner,**
Vorstand der landwirthschaftlichen Versuchsstation Darmstadt.

Zugleich als zwölfter Theil zu Otto-Birnbaum's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe. 7. Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1877.

Vorwort.

In der vorliegenden Schrift, welche einen Abschnitt von Otto=Birnbaum's „Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe" bildet, hat der Verfasser es versucht, Theorie und Praxis der Düngerfabrikation in übersichtlicher Kürze und möglichst klar und gemeinfaßlich darzustellen. Den Praktiker soll das Buch auf die wissenschaftlichen Principien des Fabrikbetriebes hinweisen, dem Theoretiker soll es einen Einblick in die Technik der Düngerindustrie gewähren, ohne ihm diejenigen Details derselben vorzuführen, welche ausschließlich für den in der Praxis stehenden Fabrikanten eine Bedeutung haben und auch nur in der Praxis und durch die Praxis zu verstehen und zu erlernen sind.

Derjenige Theil des Buches, welcher eine Anleitung zur chemischen Untersuchung der Handelsdünger giebt, ist für den mit den allgemeinen analytischen Operationen bereits vertrauten Chemiker geschrieben und für den praktischen Gebrauch im Laboratorium berechnet. Ich habe mich hier besonders bemüht, kurz, klar und präcise zu sein und habe geglaubt, einem praktischen Bedürfniß Rechnung zu tragen, wenn ich einer allgemeinen Beschreibung der Methoden specielle, schnell zu überblickende Vorschriften sowohl zur Darstellung der für die Untersuchungen erforderlichen Lösungen und Titerflüssigkeiten als auch zur Untersuchung der einzelnen Düngemittel folgen ließ. Nur die wichtigeren Bestandtheile der Düngemittel sind dabei berücksichtigt worden. Während mir bei der Ausarbeitung dieses Theiles der Schrift eine durch eigene mehrjährige Praxis gewonnene Erfahrung zur Seite stand, die mich in den Stand setzte, nur selber erprobte Methoden zu beschreiben, war ich genöthigt, bei der Bearbeitung des übrigen

Theiles der Schrift, soweit derselbe eine Beschreibung der technischen Seite der Düngerfabrikation enthält, mich auf das Urtheil competenter Fachmänner zu stützen und vielfach die einschlägige, zum Theil in vortrefflichen Monographien bestehende Literatur den Ausführungen zu Grunde zu legen. Mehreren Herren Fabrikanten, welche mir eine Besichtigung ihrer Etablissements gestattet und mit großer Gefälligkeit sich bereit erwiesen haben, jegliche Auskunft zu ertheilen, namentlich auch den Herren Maschinenfabrikanten Jos. Pallenberg in Mannheim und M. Friedrich in Plagwitz-Leipzig für die gütige Uebersendung von Abbildungen ihrer Maschinen, bin ich zu Dank verpflichtet.

Da in denjenigen Kreisen, für welche das Buch bestimmt ist, vorwiegend noch die ältere chemische Ausdrucksweise im Gebrauch ist, glaubte ich, dieselbe beibehalten und nur für die chemischen Formeln die neuere Schreibweise wählen zu sollen; dem mit den neueren Theorien Vertrauten wird es ja keineswegs Schwierigkeit machen, die vorkommenden Ausdrücke nach seinem Wissen umzugestalten.

Der Verfasser wünscht, daß das Buch nach Form und Umfang geeignet sein möge, zur Orientirung und Aufklärung auf dem genannten Gebiete beizutragen und bei analytischen Arbeiten im Laboratorium einigen Nutzen zu gewähren.

Darmstadt, im Juli 1877.

Paul Wagner.

Inhaltsverzeichniß.

Einleitung.

Die Düngerfabrikation ist eine Schöpfung Liebig's. Die klare Erkenntniß von der chemischen Natur des Düngers und von der Nothwendigkeit des Stofferſatzes, die ſogenannte „Liebig'ſche Lehre", iſt der Boden, aus welchem jener blühende und ſegenbringende Zweig der chemiſchen Induſtrie ſich entwickelt hat.

Zwar beſtanden in England, Frankreich und Deutſchland ſchon vor Liebig's Zeit die erſten Anfänge zur Düngerfabrikation in der Exiſtenz einiger Knochenmühlen — auf dem Wege der rohen Empirie hatte man bereits eine düngende Wirkung der Knochen, wie ſpäter auch des Peruguano gefunden —, allein von einer Fabrikation verſchiedener, nach ihrem chemiſchen Gehalte claſſificirter Handelsdünger, von einer chemiſchen Düngerfabrikation konnte naturgemäß keine Rede ſein, ſo lange der Einblick in die chemiſche Natur des Düngers und die Kenntniß von den Nährſtoffen der Pflanzen fehlte, ſo lange der Ackerbau ein Gewerbe war, welches nicht die Lehren der Naturwiſſenſchaft zur Grundlage hatte, ſondern welches den Reſultaten der reinen praktiſchen Erfahrung gemäß und nach Vorſchriften einer auf dieſe ſich gründenden, in Irrthum und Vorurtheil befangenen, oft zum Dogma verknöcherten Ackerbaulehre betrieben wurde.

Einer naturwiſſenſchaftlichen Grundlage mußte die Landwirthſchaft nun freilich ſo lange entbehren, als die geſammte Naturforſchung in erſter Linie auf die den gewerblichen Intereſſen ferner liegenden Vorgänge in der Natur (den Lauf der Geſtirne z. B.) gerichtet war, und man von der Ernährung der Pflanzen nicht viel Klareres und Richtigeres zu ſagen wußte, als daß „Waſſer, Wärme, Luft, Salz und Oel" eine „Quinteſſenz" der Pflanzennahrung und — wie es ſelbſt noch um's Jahr 1800 in Beantwortung jener bekannten Preisaufgabe der Berliner Akademie behauptet werden konnte — die mineraliſchen Beſtandtheile der Pflanzen ein „Product der Lebenskraft" ſeien.

Aber auch, als nach den Jahren des gewaltigen Aufſchwunges in den Naturwiſſenſchaften die Naturlehre, insbeſondere die Chemie, daſtand als eine Wiſſenſchaft, fähig, auch dem praktiſchen Leben, auch der gewerblichen Thätigkeit zu dienen,

fähig, der Landwirthschaft nicht nur eine Dienerin, sondern auch eine Berathe-rin zu sein: auch da noch konnte die Landwirthschaft sich nicht den Fesseln der gedankenträgen Empirie entwinden.

Doch der Boden war bereitet. Albrecht Thaer hatte die Landwirthe im Sinne einer von ihm erstrebten „Landwirthschaftswissenschaft" über ihr Gewerbe nachdenken gelehrt, und als nun Liebig auftrat und die Landwirthe naturwissenschaftlich denken lehrte, da — protestirte man zwar von allen Seiten gegen die Angriffe dieses gewaltigen Reformators, der die herrschenden und lieb gewordenen Theorien umzustürzen wagte, da entbrannte zwar ein heftiger, leider nicht immer in maßvoller Sprache geführter Kampf zwischen den Anhängern der alten und denen der „neuen Lehre", aber es war ein Kampf, welcher der Liebig'schen Lehre nur um so nachdrücklicher zum Siege verhalf und einen Friedensschluß herbeiführte, in welchem die schwärmerischen Uebergriffe, zu denen einzelne Verfechter der Naturwissenschaft während der „Sturm- und Drangperiode" sich hatten hinreißen lassen, zwar zurückgewiesen wurden, die chemische Theorie des Feldbaues jedoch zur unumwundensten Anerkennung gelangte und die Naturwissenschaft als die erste Berathherin der Landwirthschaft eingesetzt wurde.

Werfen wir, um ein klares Verständniß von den Aufgaben und der landwirthschaftlichen Bedeutung der auf den nachfolgenden Blättern zu beschreibenden Industrie zu gewinnen, einen kurzen Blick auf die Entwickelung der Liebig'schen Lehre.

Die Ansicht, daß der Humus es sei, welcher die Pflanzen ernähre, war zu einem selbst noch die Thaer'sche Schule beherrschenden Dogma geworden. Diesem trat Liebig entgegen. Auf die Resultate eigener und fremder Forschungen sich stützend, wies er den innigen Zusammenhang der Pflanzenasche mit den Mineralbestandtheilen des Bodens nach, er lehrte, daß der Gehalt der Pflanzen an mineralischen Stoffen, wie die Aschenanalyse ihn ergab, kein zufälliger, sondern eine unentbehrliche Lebensbedingung der Pflanzenwelt sei, und daß in der Zuführung gewisser Mineralkörper ein rationelles Mittel zur Erhaltung und Förderung der Bodenfruchtbarkeit liege. Zahlreiche Chemiker, von Liebig's Geist angefeuert, betheiligten sich an der experimentellen Begründung dieser Lehre, der sogenannten Mineraltheorie. Das hinreißende Wort Liebig's hatte überall gezündet. Mineraldünger nach Liebig's Vorschrift wurden bereitet und auf ihre Düngebefähigung geprüft; die anfänglichen Mißerfolge dieser mit schwerlöslichen Salzen und Ausschluß von Stickstoffverbindungen angestellten Versuche, welche Liebig so schwere Kämpfe gekostet haben, klärten sich auf, der Einfluß der anorganischen Stickstoffverbindungen des Bodens auf die Pflanzenernährung, sowie die praktische Bedeutung des Absorptionsvermögens des Bodens gelangten zur Anerkennung, man wandte die Düngesalze in der wirksameren und auf Grund der Absorptionsgesetze zulässigen leichtlöslichen Verbindungsform an: und die praktischen Erfolge dieser Versuche bestätigten aufs Glänzendste die Richtigkeit der Liebig'schen Theorie.

Nun aber galt es, die, wenn auch in ihren Fundamentalsätzen sicher begründete und von Theoretikern wie Praktikern anerkannte Lehre weiter zu entwickeln,

sie unter Anwendung aller zu Gebote stehenden Forschungsmittel den mannigfaltigen Bedürfnissen des Ackerbaues entsprechend auszubauen.

An dieser Aufgabe ist seit den letzten Decennien auf den landwirthschaftlichen Versuchsstationen, auf Universitäten und landwirthschaftlichen Akademien auf das Rüstigste gearbeitet worden; die Jahresberichte über die Fortschritte der Agriculturchemie legen Zeugniß ab von dem fruchtbaren Schaffen auf diesem Gebiete und von der Vielseitigkeit der erledigten und der noch zu beantwortenden Fragen. Unermeßlich viel noch giebt es in dieser Richtung zu erforschen, unzählig viele Fragen, welche die landwirthschaftliche Praxis an die Wissenschaft stellt, sind noch unerledigt; aber jenen mühevollen, mit Ausdauer und Gewissenhaftigkeit ausgeführten Arbeiten ist es bereits gelungen, die wichtigsten Naturgesetze des Feldbaues so weit klarzustellen und sie so sicher zu begründen, daß der Ackerbau dadurch in der vollen Bedeutung des Wortes eine naturwissenschaftliche Grundlage erhalten hat.

In gedrängter Kürze seien die Hauptgrundzüge der sogenannten „Liebig'schen Lehre", soweit sie als die begründenden Factoren der Düngerindustrie anzusehen sind, im Folgenden dargelegt.

Eine Gruppe, theils in der Erde, theils in der atmosphärischen Luft vorkommender Sauerstoffverbindungen, ist befähigt, in die chlorophyllhaltige Pflanzenzelle einzutreten, dort unter theilweiser Abscheidung von Sauerstoff und unter Bindung von Sonnenkraft (Umwandlung von bewegter Kraft in Spannkraft) sogenannte organische (verbrennliche) Substanz, Pflanzensubstanz, zu bilden, welche letztere unter Wiederaufnahme von Sauerstoff und unter Entbindung von Kraft (Umwandlung von Spannkraft in bewegte Kraft) „verbrennen" und dabei in die ursprünglichen einfachen Sauerstoffverbindungen wieder zurückkehren kann.

Eine andere Gruppe in der Erde vorkommender und gleichfalls in die Pflanzenzelle eintretender Sauerstoffverbindungen steht in inniger Beziehung zu jenem Bildungsprocesse organischer Substanz, indem derselbe nur bei Gegenwart und unter Mitwirkung sämmtlicher Glieder dieser Gruppe vor sich gehen kann.

Zu der ersteren Gruppe gehören: Wasser, Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, (Phosphorsäure), zu der letzteren: Wasser, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (Chlor?).

Die genannten Glieder dieser beiden Gruppen nennt man Pflanzennährstoffe, und die Summe aller Pflanzennährstoffe sei hier Pflanzennahrung genannt.

Sämmtliche Pflanzennährstoffe sind für die Entstehung organischer Substanz durchaus unentbehrlich, sie bilden also ein geschlossenes Ganzes, von welchem jeder einzelne Bestandtheil ein integrirender Theil der „Pflanzennahrung" und nur als solcher wirksam ist.

Die einzelnen Nährstoffe entnimmt die Pflanze theils aus dem Boden, theils aus der Luft. Ihren Bedarf an Kohlensäure kann sie in ganzer Menge aus der Luft decken.

Alle übrigen Nährstoffe müssen im Boden enthalten sein. Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure und Schwefelsäure werden ausschließlich aus dem Boden aufgenommen.

Die verschiedenen Culturpflanzen beanspruchen eine quantitativ verschieden zusammengesetzte Nahrung, die eine verlangt z. B. eine phosphorsäurereichere, die andere eine kalireichere Nahrung u. s. w.

Entspricht die quantitative Zusammensetzung der in Luft und Boden einer Pflanze zur Verfügung stehenden Nahrung genau dem specifischen Nährstoffbedürfniß derselben, so steht der Ertrag an Pflanzenmasse (unter sonst gleichen Bedingungen) im Verhältniß zur Quantität der dargebotenen Nahrung. Entspricht dagegen die quantitative Zusammensetzung der disponiblen Nahrung nicht dem specifischen Nährstoffbedürfniß des Culturgewächses, so steht der Ertrag an Pflanzenmasse im Verhältniß zu derjenigen Menge von Pflanzennahrung, welche aus der dargebotenen Nährstoffmischung nach dem von der Pflanze beanspruchten Nährstoffverhältniß zusammengesetzt werden kann, und da für diese Menge der in relativ geringster Quantität vorhandene Nährstoff maßgebend ist, so steht — allgemein ausgedrückt — der Ertrag an Pflanzenmasse im Verhältniß zur Quantität desjenigen Nährstoffes, welcher sich in relativ geringster Menge den Pflanzen zur Aufnahme darbietet.

Da es nun Aufgabe des Landwirthes ist, eine gegebene Bodenfläche möglichst vollständig zur Production von Pflanzenmasse, d. h. zur Umformung von Pflanzennahrung in Pflanzensubstanz, auszunutzen, so hat er für die Beschaffung einer dem Werthe der gegebenen Productionsverhältnisse (Klima, Bodenbeschaffenheit ꝛc.) entsprechenden Menge disponibler Pflanzennahrung zu sorgen. Auf den Nährstoffgehalt der frei beweglichen Luft kann der Landwirth nicht einwirken und braucht er auch nicht einzuwirken, weil der Nährstoffgehalt der Atmosphäre schon durch die natürlichen Ausgleichungsprocesse auf einer nahezu constanten Höhe erhalten wird und demnach als ein unveränderlicher Productionsfactor angesehen werden kann. Für den erforderlichen Nährstoffgehalt des unbeweglichen Bodens hat dagegen der Landwirth Sorge zu tragen, weil die dem Culturboden entzogenen Nährstoffe nur in seltenen Ausnahmefällen durch natürliche Vorgänge (z. B. Ueberschwemmungen), in der Regel aber nicht anders, als durch die Thätigkeit des Menschen wieder ersetzt werden können.

Die chemische Analyse hat nun freilich ergeben, daß der Boden oft einen für viele Ernten ausreichenden Vorrath von Pflanzennährstoffen besitzt; die praktische Erfahrung aber hat gezeigt, daß diese im Boden vorräthig gehaltenen Nährstoffe in der Regel den Pflanzen sehr schwer zugänglich sind. Die Pflanze besteht aus rings geschlossenen Zellen, und nur flüssige (tropfbar oder elastisch flüssige) Körper können die Zellmembran durchdringen, es kann daher die Pflanze nur diejenigen Verbindungen des Bodens aufnehmen, welche entweder in aufgelöster oder in leicht löslicher Form mit den Wurzelfasern in Berührung kommen. Da nun die Nährstoffe des Bodens zum weitaus größten Theil als Bestandtheile unverwitterter und schwer zersetzbarer Gesteinstrümmer oder unzersetzter Pflanzentheile vorkommen, in dieser Form aber schwer löslich sind und der Pflanzenwurzel nicht entgegen kommen, so kann selbst aus erheblichem Nährstoffvorrath des Bodens doch oft nur eine quantitativ geringe, für eine üppige Pflanzenentwickelung unzureichende Aufnahme von Nährstoffen stattfinden. Selbst in einem an Nährstoffen reichen Boden können also die Pflanzen Hunger leiden und kann der Ertrag

ein geringer sein, weil eben letzterer nicht im Verhältniß zu der Menge im Boden überhaupt enthaltener Nährstoffe, sondern im Verhältniß zur Quantität der aufnehmbaren, der disponiblen Pflanzennahrung steht. Der Landwirth hat demnach für den nöthigen Vorrath an disponiblen Pflanzennährstoffen im Boden zu sorgen.

Dieser Vorrath kann nun entweder durch ein Löslichmachen der im Boden bereits vorhandenen Nährstoffe (indirecte Düngung), oder aber durch eine directe Zufuhr disponibler Pflanzennährstoffe (directe Düngung) beschafft werden.

Durch Verwitterung und Verwesung gehen unlösliche Nährstoffe des Bodens in lösliche über. Die Wirkung der Brache gründet sich wesentlich hierauf. Durch Erdbrennen, durch Anwendung von Kalk, Gyps, Kochsalz, Salpeter ꝛc. sind die Nährstoffe des Bodens noch schneller zu lösen. Die einseitige Anwendung aller dieser Mittel kann aber nicht dauernd von Erfolg sein, weil der Nährstoffvorrath des Bodens nicht unerschöpflich ist, und sie entspricht nicht den Forderungen der Zeit, welche auf eine möglichst intensive Cultur gerichtet sind.

Eine directe Zufuhr disponibler Nährstoffe ist unter unseren Boden- und klimatischen Verhältnissen als Regel unentbehrlich. Dieselbe geschieht zunächst durch Düngung mit Stallmist. Der Stallmist enthält durch frühere Ernten dem Boden entzogene Nährstoffe in leicht zersetzbarer Verbindung.

Es stellt sich uns nun die Frage entgegen: Ist die einer Wirthschaft in Form von Stalldünger zur Verfügung stehende Nährstoffmenge ausreichend, um den Bedarf des Bodens an disponiblen Nährstoffen zu decken? Nur unter genauester Berücksichtigung aller gegebenen wirthschaftlichen Verhältnisse läßt sich auf diese Frage eine Antwort, und zwar eine Antwort, die nur für jeden einzelnen vorliegenden Fall Gültigkeit hat, finden.

Die Nährstoffe des Stalldüngers oder — wenn wir auch den Compost und sonstige Abfälle mit hinzurechnen — des Wirthschaftsdüngers repräsentiren das umlaufende Nährstoffquantum der Wirthschaft, denn sie beschreiben einen Kreislauf durch Boden, Pflanze, Thierkörper, Dünger und wieder Boden u. s. f. Bliebe nun das umlaufende Nährstoffquantum für eine jede Wirthschaft stets das gleiche sowohl in absoluter Menge, als auch im Verhältniß seiner einzelnen Bestandtheile, so wäre es nicht schwer, für jede einzelne Wirthschaft eine genügende und für alle Zeiten gültige Antwort auf die obige Frage zu finden. Eine solche Constanz ist aber nicht denkbar, wenn man die Umstände erwägt, durch welche das umlaufende Nährstoffquantum einer Wirthschaft nach Menge und Zusammensetzung beeinflußt wird, wenn man erwägt, daß ein Theil der in den Boden gebrachten Nährstoffe (namentlich salpetersaure Salze) in die Grundwasserschicht versickert, ein Theil des Stickstoffs als Ammoniak sich in die Atmosphäre verflüchtigt, durch Verkauf von Pflanzen- und Thierproducten Nährstoffe exportirt werden, die Aufsammlung der thierischen Excremente nicht ohne Verlust zu geschehen pflegt, alle diese Verluste aber nicht genau ausgeglichen werden können durch den Gewinn an disponiblen Pflanzennährstoffen, welchen eine Wirthschaft andererseits durch Verwitterung und Verwesung der Bodenbestandtheile, durch Zufuhr von atmosphärischen Stickstoffverbindungen, durch Ueberschwemmung und Berieselung, durch Ankauf von Futterstoffen und Streumaterialien ꝛc. erhält.

Eine Constanz in Menge und Zusammensetzung des umlaufenden Nährstoffquantums ist um so weniger denkbar, als es dem einigermaßen intensiv wirthschaftenden Landwirthe bei den heutzutage so schnell wechselnden Conjuncturen ganz unmöglich ist, stets die gleichen Verhältnisse in Fruchtfolge, Futterbau, Viehhaltung, Futterzukauf ꝛc. in seiner Wirthschaft einzuhalten. Je mehr der Wirthschaftsbetrieb sich als ein fabrikativer und kaufmännischer gestaltet, je mehr der Umlauf des Betriebscapitals beschleunigt wird, in um so größeren und schwankenderen Werthen stellen Ausfuhr und Einfuhr von Pflanzennährstoffen sich dar, um so sorgfältiger muß der Landwirth die in Form von Wirthschaftsdünger und in dem sogenannten Bodenreichthum sich ihm zur Verfügung stellenden Mengen der einzelnen Pflanzennährstoffe berechnen, sie mit derjenigen Quantität von Nährstoffen, welche von den auf die Düngung folgenden Culturgewächsen zur Erzielung möglichst hoher Ernten beansprucht werden, vergleichen und um so größere Sorge dafür tragen, daß das etwa resultirende Deficit an disponiblen Pflanzennährstoffen anderweit beschafft werde.

Eine solche Rechnung ist nicht leicht, sie setzt eine sorgfältige Buchführung, eine genaue, durch langjährige praktische Erfahrung, durch Anstellung vergleichender Düngungsversuche ꝛc. gewonnene Kenntniß des gegebenen Bodens und die Befähigung des Landwirthes voraus, von den dargebotenen wissenschaftlichen Hülfsmitteln den richtigen Gebrauch zu machen. Bezüglich des Näheren dieser Aufgabe verweisen wir auf das bekannte treffliche Werk von G. Drechsler, „Die Statik des Landbaues“, in welchem so klar und präcise wie nirgend anders nicht nur die wissenschaftlichen Grundsätze dargelegt sind, nach welchen ein Düngungsplan aufzustellen ist und die Ermittelung der Bestandtheile des Stallmistes ꝛc. zu geschehen hat, sondern auch durch concrete Beispiele gezeigt worden ist, wie eine solche Rechnung in der Praxis angestellt und wie weit sie durchgeführt werden kann.

Den Zweck dieser einleitenden Zeilen im Auge behaltend, beschränken wir uns darauf, das in den allermeisten Fällen resultirende Facit einer solchen Rechnung hier anzugeben.

Das Ergebniß jener Rechnung besteht nämlich in den weitaus meisten Fällen darin, daß in dem vorhandenen Wirthschaftsdünger und dem gegebenen „Bodenreichthum“ eine Pflanzennahrung zur Verfügung gestellt wird, in welcher vorzugsweise von drei Nährstoffen, nämlich von der Phosphorsäure, dem Kali, und dem Stickstoff nicht diejenigen Mengen enthalten sind, wie sie von den zu bauenden Culturgewächsen zur Erzielung möglichst reicher Ernten beansprucht werden. Es sind dies dieselben Nährstoffe, welche in den Handelsgewächsen meist in relativ größter, im Boden dagegen meist in relativ geringster Menge enthalten sind, woraus sich der vorzugsweise Mangel an diesen drei Stoffen ohne Zwang erklärt.

Für den Landwirth ergiebt sich nun die Aufgabe, Phosphorsäure, Kali und Stickstoff, resp. nur zwei oder nur einen dieser Nährstoffe, je nachdem seine speciellen Verhältnisse es fordern, in der nöthigen Menge und in möglichst wirksamer Form in seine Wirthschaft einzuführen. Dies kann oft in sehr rentabler Weise geschehen durch Zukauf von Futterstoffen, von Kleie, Rapskuchen, Palmkuchen, Malzkeimen ꝛc., deren Gehalt an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali zum aller=

größten Theil in den Stalldünger übergeht. Allein diese Art der Nährstoffeinfuhr kann nicht immer das auf jeden einzelnen Nährstoff sich beziehende Bedürfniß einer Wirthschaft, keinenfalls aber das gesammte Nährstoffbedürfniß eines größeren Ländercomplexes befriedigen, aus folgenden Gründen nicht:

1) Stickstoff, Phosphorsäure und Kali sind in jenen Futtermitteln in einem Verhältniß enthalten, welches in den seltensten Fällen mit demjenigen Verhältniß übereinstimmen wird, in welchem der Landwirth die genannten Nährstoffe einzuführen genöthigt ist. Durch Futterzukauf führt er seiner Wirthschaft wesentlich Stickstoff zu, während in den weitaus meisten Fällen sich ein Phosphorsäuremangel des Bodens als der zunächst zu befriedigende geltend machen wird.

2) Vermehrter Verbrauch an concentrirten Futtermitteln bedingt eine Vergrößerung des Viehstandes, welche nicht unter allen Verhältnissen ausführbar ist.

3) Die in den Handel kommenden Quantitäten von Oelkuchen, Kleien, Malzkeimen und anderen gewerblichen Abfällen sind gegen die Nachfrage nach Phosphorsäure, Kali und Stickstoff so verschwindend klein, daß sie ganz unmöglich im Stande sind, den Bedarf an den genannten Pflanzennährstoffen zu decken. Alles, was an jenen Handelsfuttermitteln angeboten wird, das wird bereits gekauft und verfüttert, und wenn nun trotzdem Nachfrage nach Phosphorsäure, Kali und Stickstoff da ist, so geht hieraus klar genug hervor, daß das allgemeine Bedürfniß nach disponiblen Pflanzennährstoffen nicht durch Handelsfuttermittel zu befriedigen ist, so lange nicht die Production derselben gesteigert wird. Die Production dieser „gewerblichen Abfälle“ kann aber nicht willkürlich gesteigert werden, da sie von dem Bedarf an den betreffenden Hauptproducten: Mehl, Palmfett, Rüböl, Leinöl u. s. w., abhängig ist.

4) Das Rohmaterial, aus welchem die Handelsfuttermittel gewonnen werden, wird nur zum Theil aus Ländern, deren Productionsfähigkeit noch nicht durch Ausfuhr von Pflanzennährstoffen geschwächt wird, importirt, während es zum andern Theil ein Product des einheimischen nährstoffbedürftigen Bodens ist und in diesem Falle nicht als ein absoluter Gewinn für den letztern angesehen werden kann.

Kommt es darauf an, den gesammten Culturboden eines größern Ländercomplexes mit löslichen Pflanzennährstoffen, insbesondere mit Phosphorsäure, Kali und Stickstoff, zu bereichern und den Verlust zu decken, der durch die ungenutzt verloren gehenden Massen von Menschenexcrementen entsteht, so können Handelsfuttermittel oder andere gewerbliche Abfälle, wie die von Schlächtereien, der Lederfabrikation, der Leimsiederei u. s. w., deren Nährstoffgehalt größtentheils dem zu bereichernden Boden entstammt, keineswegs hierzu ausreichend sein; weit ergiebigere Quellen, weit größere Vorräthe von nährstoffreichem Material müssen gesucht werden, um eine möglichst intensive Pflanzenproduction, um eine möglichst ergiebige Ausnutzung der gegebenen Productionsverhältnisse einer Wirthschaft zu bewirken. Vor Allem müssen wir uns nach Nährstoffquellen umsehen, die außerhalb des zu bereichernden Culturbodens liegen.

Solche Quellen sind nun bereits gefunden. So groß das Bedürfniß der Landwirthschaft nach Pflanzennährstoffen ist: die Massen von phosphorsäure-, kali-

und stickstoffreichem Material, die aus jenen Quellen fließen, sind im Stande, es vollkommen zu befriedigen.

In den thierischen Ablagerungen auf den sogenannten Guano-Inseln, in den Salpeterlagern zwischen Chili und Peru, in den europäischen Phosphoriten, in den unermeßlichen Salzlagern von Staßfurt und Kalusz, endlich in den Fischen im Weltmeere, den Rindern und Schafen, die sich nähren auf den weiten fruchtbaren Ebenen von Gras- und Wiesenland in Buenos-Aires, Mexico, Podolien ꝛc. sind der europäischen Landwirthschaft so überaus reiche Quellen von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff geboten, daß ein Mangel an solchem Nährstoffmaterial in der That nicht vorhanden ist.

Aufgabe der chemischen Industrie nun ist es, dies Material der Landwirthschaft zugänglich zu machen, d. h. es in eine Form zu bringen, in welcher es den Bedürfnissen des Ackerbaues und gleichzeitig den Anforderungen des Handels entspricht, mit einem Worte: Handelsdünger daraus zu fabriciren.

Ueber die Natur und die allgemeinen an einen Handelsdünger zu stellenden Anforderungen, sowie über die aus den obigen Ausführungen sich ergebenden Zwecke, welche man bei der Verwendung von Handelsdünger verfolgt, stellen wir zusammenfassend die folgenden kurzen Sätze auf:

1) Handelsdünger sind theils rohe Naturproducte (wie die verschiedenen Sorten von Rohguano), theils fabrikmäßig zubereitete Materialien (wie Knochenmehl, Superphosphat, Kalisalze u. s. w.), welche einen oder mehrere Pflanzennährstoffe enthalten, und deren Handelswerth ausschließlich auf ihrem Gehalt an diesen beruht.

2) Die Handelsdünger müssen möglichst concentrirt sein, d. h. sie müssen außer den ihren Handelswerth bedingenden Pflanzennährstoffen möglichst wenig Nebenbestandtheile enthalten, da in der Regel die Transportkosten für die letzteren erheblich höher sind, als ihr landwirthschaftlicher Werth.

3) Die Handelsdünger müssen möglichst trocken und feinpulverig sein, damit sie sich bequem ausstreuen und genügend vertheilen lassen und den im Culturboden thätigen lösenden Kräften eine möglichst große Angriffsfläche darbieten.

4) Die in den Handelsdüngern enthaltenen Nährstoffe müssen in leicht löslicher oder leicht zersetzbarer Verbindung vorhanden sein, damit sie sich möglichst schnell den Pflanzen zur Disposition stellen.

5) Die Nährstoffverbindungen in den Handelsdüngern müssen so weit haltbar sein, daß sie während des Tranports und Lagerns der Waare keine Zersetzung erleiden, bei welcher schwerer lösliche oder sich verflüchtigende Nährstoffverbindungen entstehen.

6) Die Handelsdünger müssen frei von allen denjenigen Stoffen sein, welche selbst noch in der weitgehenden Vertheilung, wie sie sie im Boden erleiden, nachtheilig auf die Pflanzen wirken können.

7) In den Handelsdüngern kauft der Landwirth einzelne Pflanzennährstoffe und zwar solche, von welchen sein Wirthschaftsdünger und sein Boden nicht diejenigen Mengen in erforderlicher Beschaffenheit enthält, welche dem specifischen Bedürfniß der zu bauenden Culturgewächse und dem Werthe der gegebenen Pro-

ductionsverhältnisse der Wirthschaft (Bodenfläche, physikalische Bodenbeschaffenheit, Klima) entsprechen.

8) Durch das Angebot von Handelsdüngern ist der Landwirth in den Stand gesetzt, nicht nur das Nährstoffbedürfniß seiner Wirthschaft im Großen und Ganzen zu befriedigen, sondern auch jedem einzelnen Culturgewächs eine dessen specifischem Nährstoffbedürfniß genau entsprechende quantitative Zusammensetzung der Nahrung zu bieten, wodurch eine freiere, durch die Gesetze der Fruchtfolge weniger gefesselte Bewirthschaftung ermöglicht wird.

9) In den Handelsdüngern kann der Landwirth diejenigen Pflanzennährstoffe einzeln kaufen, welche einen mehr oder weniger dominirenden Einfluß auf die Ausbildung der Culturpflanze ausüben. Der Landwirth ist demgemäß in den Stand gesetzt, eine vorzugsweise phosphorsäurereiche, oder eine vorzugsweise kalireiche, oder vorzugsweise stickstoffreiche Düngung anzuwenden, um dadurch entweder die Körnerbildung, oder die Zucker- und Stärkemehlbildung, oder die Bildung von Stickstoffsubstanz und Krautmasse einseitig zu begünstigen.

10) Da in den Handelsdüngern Pflanzennährstoffe zu erhalten sind, die sich dem Wirthschaftsdünger gegenüber durch eine viel größere Löslichkeit und somit schnellere Wirksamkeit auszeichnen, so kann man mit Hülfe von Handelsdünger zu jeder beliebigen Zeit den Pflanzen die größte Menge disponibler Nährstoffe bieten, die Ernährung der Culturpflanzen während bestimmter Vegetationsstadien forciren, und dadurch einen weitgehenden Einfluß auf Qualität und Quantität der Bodenerträge ausüben.

Die Fabrikation der Handelsdünger.

A. Phosphorsäuredünger.

I. Phosphorsäuredünger mit in Wasser leicht löslicher Phosphorsäure (Superphosphate).

Allgemeines. Es war um's Jahr 1840, als Liebig den Vorschlag machte, den schwer löslichen phosphorsauren Kalk des Knochenmehls, welches letztere man damals noch nicht in der heute vorkommenden Feinheit herzustellen vermochte, durch Behandlung mit Schwefelsäure löslich und den Pflanzen dadurch schneller zugänglich zu machen. In der überraschendsten Weise bewährte sich dieser Vorschlag, er hatte zur Folge, daß auch die mächtigen Lager der mineralischen, in rohem Zustande fast werthlosen Phosphate den Zwecken der Landwirthschaft dienstbar gemacht wurden, indem man das nahezu unlösliche Kalkphosphat derselben durch Behandlung mit Schwefelsäure in lösliches, sogenanntes Kalksuperphosphat überführte.

Mit Schwefelsäure aufgeschlossene und in einen trockenen pulverigen Streudünger verwandelte Kalkphosphate verschiedenen Ursprungs, welche den weitaus größten Theil ihrer Phosphorsäure in einem schon in geringer Menge kalten Wassers löslichen Zustande enthalten, kommen jetzt als Kalksuperphosphate, oder — da der Kalk und sonstige mit der löslichen Phosphorsäure verbundene Basen (Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde) nur eine nebensächliche Bedeutung haben — schlechtweg als „Superphosphate“ in den Handel.

Die Rohmaterialien der Superphosphatfabrikation.

1. Die Phosphate.

Allgemeines. Unter den sogenannten Phosphaten versteht man in der Düngerfabrikation Materialien verschiedener Abstammung, welche als alleinigen oder hauptsächlichsten Werthbestandtheil Kalkphosphat (dreibasisch phosphorsauren Kalk) in wechselnden Mengen enthalten.

Um über die vielen in der Superphosphatfabrikation zur Verwendung kommenden Phosphate, welche man theils als Abfallproducte verschiedener Industrien aus Thierknochen gewinnt, theils als Ueberreste mehr oder weniger zersetzter thierischer Stoffe auf Inseln, in Höhlen, oder als steinartige Massen unter der Erdoberfläche gelagert findet, und welche durch so sehr ungleiche Zusammensetzung, Beschaffenheit und Entstehungsweise sich von einander unterscheiden, eine Uebersicht zu gewinnen, wird es sich empfehlen, dieselben in folgende drei Gruppen zu bringen:

a) Knochenphosphate,
b) Guanophosphate,
c) Mineralphosphate.

Auf das allgemeine Phosphorsäurebedürfniß der Pflanzen und Thiere, auf die relative Schwerlöslichkeit des dreibasisch phosphorsauren Kalkes, sowie auf eine Reihe über und unter der Erde mit abgelagerten Pflanzen- und Thierstoffen vor sich gegangener Umsetzungs- und Krystallisationsprocesse ist die Entstehung dieser Phosphate, respective die Bildung des zu ihrer Gewinnung dienenden Materials zurückzuführen.

Die Pflanzen nehmen phosphorsauren Kalk aus dem Boden auf; als Bestandtheil der nährfähigen Pflanzenstoffe gelangt derselbe in den Thierkörper, wo er in die Knochensubstanz, welche ungefähr zur Hälfte aus phosphorsaurem Kalk besteht, übergeht. Aus den Thierknochen werden die verschiedenen Knochenphosphate: Knochenasche, Knochenkohle und Leimkalk als Nebenproducte und Abgänge verschiedener Industrien gewonnen.

Eine besonders hervorragende Bedeutung für Superphosphatfabrikation haben in neuerer Zeit die als zweite Gruppe oben aufgeführten „Guanophosphate“ gewonnen.

Auf kleinen in der Nähe des Aequators gelegenen Koralleninseln oder geschützt liegenden Felsenplateaus der Meeresküste, auf welchen den Seevögeln räumlich sehr beschränkte Ruhe- und Nistplätze geboten wurden, sind im Laufe der Jahrtausende massenhafte Ablagerungen von Vogelexcrementen, Eiern, Federn und Thierleichen entstanden. Unter der brennenden Sonnenhitze und unter dem Wasserstaube der Brandung haben diese Stoffe eine tiefgreifende Veränderung erfahren. Die organischen Substanzen gingen in Fäulniß über, die Fäulniß- und Verwesungsproducte wurden theils verflüchtigt, theils durch den Staubregen des Meerwassers allmählig gelöst, mit dem Inselgestein, an welches sie absorbirbare Bestandtheile (Phosphorsäure an den Korallenkalk) abgaben, in Berührung gebracht, und endlich in's Meer gewaschen. Auf den Lagerstätten hinterblieben die schwerer löslichen, namentlich an phosphorsaurem Kalk reichen Bestandtheile jener Thierstoffe, welche sich jetzt als pulverige oder knollige, an organischer Substanz arme, mehr oder weniger mineralisirte und mit dem liegenden Gestein häufig durchmengte oder verwachsene Massen vorfinden.

Mit den Namen ihrer Fundorte belegt, kommen diese Massen als Baker-, Mejillones-, Malden-Guano 2c. in den Handel und bilden zusammen die Gruppe der „Guanophosphate“.

Ueber die Entstehung der zur dritten Gruppe gehörenden Phosphate, der „Mineralphosphate“, welche man als knollenförmige Concretionen von phosphor-

saurem Kalk oder als derbe, in Lagern von großer Mächtigkeit und Ausdehnung unter der Erde oder auf Koralleninseln vorkommende Gesteinsmassen — seltener auch als mineralisirte Kothmassen und Knochenreste vorweltlicher Thiere — findet, ist das Folgende kurz anzudeuten.

Die aus den Producten und Ablagerungen des Meeres entstandenen Gebirgsarten (Kreide- und Kalksteingebirge, die verschiedenen geschichteten Gesteine) enthalten phosphorsauren Kalk, hauptsächlich als Bestandtheil der sie bildenden oder in ihnen massenhaft vorkommenden Ueberreste pflanzlicher und thierischer Meeresproducte, welche letzteren ihre Phosphorsäure aus der Urquelle: den ursprünglichen vulkanischen Gesteinen, welche sämmtlich mikroskopische Apatitkrystalle enthalten, schöpften. Der phosphorsaure Kalk, ausgezeichnet durch ein hohes Krystallisationsvermögen, welches ganz besonders bei Gegenwart von Fluor- und Chlorcalcium, womit er in Wasser unlösliche Verbindungen (Apatite) bildet, zur Geltung kommt, ist in diesen Gesteinsmassen nicht ganz unbeweglich und nicht unfähig, sich, wenngleich ungemein langsam, zu größeren Krystallmassen zu concentriren. Das selbst im festen Gestein circulirende Wasser macht ihn beweglich, indem es — wenn auch bei dem großen Ueberschuß des zugleich vorhandenen kohlensauren Kalkes nur äußerst wenig — phosphorsauren Kalk auflöst. Wo aber diese Lösung mit einem Körnchen krystallisirten Kalkphosphates, oder einem Apatitkrystall, oder einem Knochenstückchen zusammentrifft, da übt der phosphorsaure Kalk dieser festen Substanzen auf die freibeweglichen Molecüle des in der Lösung enthaltenen Kalkphosphates eine Anziehung aus, die Krystalle von Kalkphosphat wachsen gleichsam in der Lösung. Durch diese Vorgänge wird Anlaß zur Bildung von Concretionen phosphorsauren Kalkes gegeben.

Noch tiefer greifend kann das atmosphärische Wasser, wenn es durch eine mit Pflanzen bewachsene humushaltige Erdschicht gesickert ist und aus letzterer Kohlensäure gelöst hat, auf das unterliegende phosphorsäurehaltige Kalkgestein wirken. Den leichter löslichen kohlensauren Kalk desselben kann es zum größten Theil entfernen und einen an Kalkphosphat reicheren, erdig-krystallinischen Rückstand, der sich durch weitere chemische Einwirkung des zu- nnd abfließenden, Stoffe bringenden und Stoffe entfernenden Wassers zu einem festen, dicht krystallinischen, wesentlich aus Kalkphosphat bestehenden Gesteine umzubilden vermag, hinterlassen.

Durch derartige, unendlich langsam sich vollziehende Vorgänge sind die verschiedenen „Mineralphosphate" im Inneren der Erde entstanden, sind Kothmassen vorweltlicher Thiere zu Koprolithen erhärtet worden, sind koprolithenähnliche Concretionen (Pseudo-Koprolithen) von phosphorsaurem Kalk, Apatitkrystalle von bedeutender Größe, Phosphate in größeren oder kleineren Knollen oft mitten im Kalkgestein, oder derbe Massen von mehr oder weniger reinem, phosphorsaurem Kalk, mitunter Felsklüfte und Gesteinsspalten oder Höhlungen ausfüllend, gebildet worden.

Durch einen einfacheren und wohl wesentlich schneller vor sich gegangenen Proceß sind die zu Tage tretenden gesteinsartigen Phosphate, wie sie sich auf einigen Koralleninseln, namentlich der Navassa- und Sombreroinsel, unmittelbar dem Korallenkalk aufgelagert und mit diesem verwachsen finden, gebildet worden. Offenbar haben Kothmassen und Thierleichen ꝛc. diese Inseln ursprünglich bedeckt. Zersetzungs- und Auslaugeprocesse haben diese Massen allmählig verflüssigt, der aus-

sickernden, phosphorsäurereichen Flüssigkeit hat der Korallenkalk die Phosphorsäure entzogen und mit dieser das heute dort lagernde steinige Phosphat gebildet.

Wir halten es für überflüssig und zweckwidrig, hier eine detaillirte Beschreibung aller bislang aufgefundenen Phosphatsorten und ihrer unendlich vielen Fundstellen zu geben, werden uns vielmehr darauf beschränken, in Folgendem nur das Wesentliche über die Gewinnung, das Vorkommen und die Beschaffenheit besonders derjenigen Phosphate mitzutheilen, welche für die Düngerfabrikation eine hervorragende Bedeutung gewonnen haben.

a. Die Knochenphosphate *).

Die Knochenasche.

In Ermangelung eines anderen Brennmaterials werden von den Bewohnern der weiten, baumlosen Grasebenen der La-Plata-Staaten und der brasilianischen Provinz Rio Grande zum Ausschmelzen des von ihnen in den Handel gebrachten Thierfettes hauptsächlich die Knochen der in ungeheurer Anzahl dort weidenden Rinder und Schafe verwendet. Die große Menge von Knochenasche, welche man dabei gewinnt, und die man früher häufig in der Nähe der Wohnstätten als unverwerthbare Masse aufgehäuft fand, wird seit einigen Jahren nach Europa verschickt und hier als eines der besten Materialien für die Superphosphatfabrikation in den Handel gebracht.

Die Knochenasche stellt eine weiße, mit grauen und schwarzen, nicht vollständig veraschten Stücken untermischte, porige Masse dar, welche aus 70 bis 80 Proc. phosphorsaurem Kalk, 5 bis 6 Proc. kohlensaurem Kalk, durchschnittlich 2 Proc. phosphorsaurer Magnesia, 3 Proc. Fluorcalcium, 2 bis 5 Proc. unvollständig verbrannter organischer Substanz, die einen Stickstoffgehalt von circa $^1/_2$ Proc. bewirkt, und 7 Proc. (bis zu 16 Proc.) Sand besteht. In Folge der starken Erhitzung und des Einflusses des aus der organischen Knochensubstanz abgeschiedenen Kohlenstoffes auf den kohlensauren Kalk der Knochen sind in der Knochenasche außerdem einige Procente kaustischen Kalkes enthalten.

Die Zufuhr dieses ausgezeichneten Rohstoffes ist leider im Abnehmen begriffen, weil die seit vielleicht mehr als hundert Jahren aufgehäuften Massen erschöpft sind, und die laufende Production an Knochenasche nicht der bei weitem größeren Nachfrage entspricht. Nach Meyn kamen im Jahre 1871 13 Schiffsladungen mit zusammen 4195 Tons, im Jahre 1872 nur noch 7 Ladungen mit 2530 Tons Knochenasche nach Hamburg. Von diesen zusammen 20 Ladungen kamen 6 aus Buenos Aires, 4 aus Rio Grande, 4 aus Fray Bentos, 2 aus Montevideo, 1 aus Conception de Uruguay, 1 aus Gualguay.

---

*) Am eingehendsten und übersichtlichsten finden sich die Knochen- und Guanophosphate in der interessanten Schrift von Dr. L. Meyn: „Die natürlichen Phosphate und deren Bedeutung für die Zwecke der Landwirthschaft" beschrieben, welcher wir auch hauptsächlich die deßbezüglichen Mittheilungen entnommen haben.

Sichere Zahlen über die neueren Importe konnten wir nicht erhalten, doch ist anzunehmen, daß von Jahr zu Jahr die Einfuhr von Knochenasche sich immer mehr herabgemindert hat, da die Klage über den Mangel an diesem vortrefflichen Aufschließungsmaterial eine allgemein verbreitete ist.

Knochenkohle (Spodium).

Werden Thierknochen unter Luftabschluß geglüht, so zersetzt sich die organische Substanz derselben unter Entwickelung gasförmiger Producte und Abscheidung von Kohlenstoff. Als Glührückstand hinterbleibt eine schwarze, feinporige, leicht zerreibliche, die ursprüngliche Form der Knochen noch besitzende Masse, welche man als ein höchst inniges Gemenge von Knochenasche mit feinst vertheiltem Kohlenstoff ansehen kann. Diese in eigenen Fabriken dargestellte und als Knochenkohle in den Handel kommende Substanz hat in hohem Grade die Eigenschaft, organische Farbstoffe und gewisse mineralische Salze, von letzteren namentlich Kalkverbindungen, zu absorbiren, und wird dieser Eigenschaften wegen in verschiedenen Industrien, besonders in der Rüben- und Kartoffelzuckerfabrikation, in sehr großer Menge verwendet. Durch die allmählige Anreicherung mit Farbstoffen und Salzen verliert die Kohle nach längerem Gebrauch die absorbirenden Eigenschaften und, läßt sie sich auch noch einige Male durch verschiedene Mittel (Behandlung mit Säuren, Gährenlassen, Auswaschen und Durchglühen) wieder wirkungsfähig machen, so wird sie doch nach mehrmaliger „Wiederbelebung“ vollständig unbrauchbar für die genannten Industrien.

Diese „ausgebrauchte Knochenkohle“ sowie die bei der Operation der Wiederbelebung sich abspülenden, feinstpulverigen Theile, sogenannte „Waschkohle“, endlich der bei der Spodiumfabrikation abfallende Staub (welcher jedoch in Wichse- und Farbefabriken meist eine höhere Verwerthung findet) kommen als Material für Superphosphatbereitung in die Düngerfabriken.

Der Gehalt an phosphorsaurem Kalk schwankt in diesen sehr verschieden zusammengesetzten Materialien zwischen 25 bis 75 Proc.

Eine vielmalig wiederbelebte Knochenkohle hat in Folge der Behandlung mit Säuren viel phosphorsauren Kalk verloren, organische, stickstoffhaltige Stoffe dagegen aufgenommen, so daß ihr Stickstoffgehalt oft bis zu 2 Proc. beträgt.

Mit dem gewaltigen Aufschwung, den diejenigen Industrien genommen haben, in welchen die Knochenkohle Verwendung findet, ist auch, trotzdem man es gelernt hat, die Pflanzensäfte mit größerer Ersparniß an Spodium zu reinigen, das Angebot an „ausgebrauchter Knochenkohle“ ein immer größeres geworden und wird sich voraussichtlich noch weiter steigern. Als absoluten Gewinn für die gesammte Düngerindustrie kann man die steigende Production dieses in seinem Werthe für die Superphosphatfabrikation der Knochenasche wenig nachstehenden Materials allerdings nicht bezeichnen, weil jener Mehrverbrauch an Knochenkohle auf der anderen Seite einen und zwar schon sehr fühlbar gewordenen Mangel an Thierknochen (für Knochenmehlbereitung) nach sich zieht.

Leimkalk.

Zum Zweck der Leimfabrikation werden Thierknochen mit Salzsäure extrahirt, wobei die unorganischen Knochenbestandtheile (hauptsächlich phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk) in Lösung gehen, während die Hauptmasse der organischen Substanz der Knochen, die man später durch Kochen mit Wasser in Leim überführt, als Rückstand hinterbleibt. Um das von der Säure aufgenommene Kalkphosphat wieder zu gewinnen, wird der saure Knochenauszug mit gebranntem Kalk versetzt, worauf phosphorsaurer Kalk als Niederschlag entsteht, der nach dem Abpressen, längerer Aufbewahrung im Freien (wobei durch den Regen das in demselben zu Anfang enthaltene Chlorcalcium ausgewaschen wird) und Trocknen mit einem Gehalt von durchschnittlich 65 Proc. phosphorsaurem Kalk, bis zu 20 Proc. Wasser und gewöhnlich 10 bis 15 Proc. kohlensaurem Kalk, Aetzkalk und zufälligen Verunreinigungen an die Düngerfabriken geliefert wird. Eine von W. Wicke*) untersuchte Probe Leimkalk enthielt:

26·10	Proc.	Wasser und organische Stoffe,
53·49	„	phosphorsauren Kalk,
2·17	„	phosphorsaure Magnesia,
5·31	„	phosphorsaures Eisenoxyd,
2·07	„	schwefelsauren Kalk,
0·88	„	kohlensauren Kalk,
3·49	„	Chlorcalcium,
0·46	„	Kalk,
0·21	„	Kali,
0·29	„	Natron,
5·53	„	unlöslichen Rückstand.
100·00		
2·68	Proc.	Stickstoff.

Ueber die Brauchbarkeit dieses Materials für die Superphosphatbereitung und über dessen sonstige Verwendung wird weiter unten die Rede sein.

b. Die Guanophosphate.

Allgemeines. Die Guanophosphate (über ihre Entstehung s. S. 11) finden sich in erdigen, mit mehr oder weniger verhärteten Knollen untermischten Massen hauptsächlich auf den innerhalb des Gürtels von 10° südlich und 10° nördlich des Aequators zwischen 150° bis 180° westl. L. im Stillen Meere liegenden Inseln, namentlich der Baker-, Jarvis-, Howland-, Malden-, Starbuck- und Enderbury-Insel, sowie auf dem an der Westküste von Südamerika an der Mejillonesbay gelegenen Plateau des Morro de Mejillones.

*) Jahresbericht d. Agriculturchemie Bd. IX, 249.

Obgleich, wie schon früher bemerkt, die Guanophosphate animalischen Ursprungs sind, findet man in ihnen doch nur noch 2 bis zu 10 Proc. organischer Substanz, welche noch nicht einmal in ganzer Menge den ursprünglichen thierischen Stoffen entstammt, sondern zum Theil in Form von Wurzelresten des auf den Guanoinseln üppig vegetirenden Portulaks vorhanden ist. Diese organische Substanz von theils animalischem, theils vegetabilischem Ursprung verleiht den Guanophosphaten einen Stickstoffgehalt von 0·1 bis 0·8 Proc., welcher jedoch bei der Berechnung des Düngerwerthes genannter Phosphate wenig berücksichtigt wird. Die Phosphorsäure findet sich in den meisten Guanophosphaten fast ausschließlich als dreibasisch phosphorsaurer Kalk ($Ca_3P_2O_8$), nur im Mejillones- und Jarvis-Guano sind beachtenswerthe Mengen von zweibasischem Magnesia- und Kalkphosphat ($CaHPO_4 + 2\,H_2O$ und $MgHPO_4 + 2\,H_2O$) enthalten.

In fein gepulvertem und gesiebtem Zustande, geruchlos, von lehmgelber bis rothbrauner Farbe und mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 7 bis 10 Proc. erscheinen die Guanophosphate, mit den Namen ihrer Fundstellen belegt, im Handel.

Rücksichtlich ihres Vorkommens, ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung bieten die verschiedenen Guanophosphate viel Gemeinsames dar, so daß wir uns auf eine nähere Beschreibung des Baker-Guano und des Mejillones-Guano, als den beiden zur Zeit bedeutungsvollsten Guanophosphaten des Handels, beschränken dürfen.

Der Baker-Guano.

Unter 0° 14′ nördl. Br., 176° 22½′ westl. L. liegt die ein Gesammtareal von etwa 130 Hektar umfassende, zur Hälfte ihrer Oberfläche mit Guano bedeckte Koralleninsel Baker. Das zur Zeit der Ebbe etwa 160 Meter weit in's Meer sich erstreckende Riff ist mit Sand und Steinen bedeckt. Auf ihm ruht der Ringwall von Sand, Muscheln, Korallen, Guano, welcher die ehemalige Lagune, das jetzige Guanolager, umschließt. An der täglichen Fluthgrenze beginnt ein langes aber mageres Riedgras zu wachsen, das höher hinauf an der Böschung des Ringwalls dichter und dichter wird und sich mit Mesembryanthemum und Portulak verflicht. Gleich jenseits der Kante des Riffs beginnt das Guanolager, das etwas schüsselförmig vertieft, sonst aber mit ebener Oberfläche erscheint. Umrandet ist es mit Strauchwerk, sonst nackt, und nur da, wo zeitweilig die Vögel fehlen, mit Portulak überwachsen. An den Rändern ist es 15 cm, in der Mitte etwa 1½ m mächtig *).

Die obere Guanoschicht ist pulverig und von brauner Farbe, dann folgt eine mehr feste, welche unmittelbar auf dem Korallengrund aufliegt, sehr bröckelig und schwach krystallinisch ist.

Der importirte Guano ist fast durchweg feinpulverig, bisweilen mit größeren Mengen festerer wenig gefärbter Stücke vermengt, welche die unversehrte Structur des Korallenkalkes zeigen oder einen Kern von Korallenkalk einschließen. Das

*) L. Meyn, a. a. O. S. 140.

Guanopulver ist licht gelblichbraun, mit weißen, warzenförmig krystallisirten Körnchen untermengt.

Das Generaldebit des Baker-Guano, sowie der übrigen aus dem Stillen Meere importirten ähnlich beschaffenen Guanosorten, welche meist unter dem generellen Namen „Baker-Guano“ in den Handel gehen, namentlich des Howland- und des Malden-Guano, befindet sich für das Deutsche Reich und die angrenzenden Länder in den Händen der Hamburger Firma Emil Güssefeld, welche, laut gefälliger Privatmittheilung, während der letzten Jahre zwischen 20 bis 25 Millionen Kilo jährlich, im Jahre 1875 $27^1/_2$ Millionen Kilo, überseeischer Phosphate importirt hat.

Wir geben auf umstehender Tabelle I. einige Analysen des Baker-Guano, aus Heiden's Düngerlehre (S. 304) entnommen, auf Tabelle II. einige von der Firma E. Güssefeld uns mitgetheilte Analysen jüngeren Datums von Guanophosphaten verschiedener Inseln des Stillen Meeres.

Der Mejillones-Guano.

Die zwischen Chili und Peru ins Meer sich erstreckende Halbinsel Leading Bluff, welche im Süden die Bai von Moreno, im Norden die von Mejillones schützt, trägt den 800 Meter hohen Morro de Mejillones, an dessen unregelmäßigen, gegen die letztgenannte Bai sich niedersenkenden Abhängen ein großes, etwa 500 Meter über dem Meeresspiegel liegendes, an mehreren Stellen 12 Meter mächtiges Guanophosphatlager sich befindet.

Unter einer kaum einige Fuß mächtigen Decke von Sand und Steinen tritt der Guano in sehr gleichmäßiger Beschaffenheit zu Tage. In Säcke verladen, wird er von Maulthieren nach dem Rande des Felsplateaus getragen, wo ein Pavillon errichtet ist, der die Mündung einer langen hölzernen Sturzvorrichtung umfaßt, die vom Rande des Plateaus bis zur See hinab auf einen Molo führt. Unten sind Wagen bereit, welche den herabstürzenden Guano aufnehmen und ihn nach geschehener Verwägung den am Molo ankernden Schiffen zuführen. 200 Tons können auf diese Weise täglich zur Verladung gelangen. Selbst die größten Schiffe können unmittelbar an den Molo heran, wie denn überhaupt die Bai von Mejillones einen sehr sicheren und bequemen Hafen bietet, ein Vortheil, den die Mejilloneslager vor den Guanoinseln im Stillen Meere voraus haben, weil dadurch ununterbrochene Verschiffung ermöglicht wird.

Ueber die Menge des vorhandenen Mejillones-Guano differiren die Schätzungen, wie es bei der Ungewißheit über die Bodensenkungen eben nicht anders sein kann, beträchtlich, und schwanken zwischen 2 und 4 Millionen Tons.

Der Mejillones-Guano, wie er sich in den Lagern findet, besteht zu drei Viertheilen aus Pulver und nur ein Viertheil desselben aus kleinen Knollen. Sein Pulver ist im höchsten Grade feinmehlig, staubig, in Wasser leicht suspendirbar, fast geruchlos, völlig structurlos und von hellbrauner Farbe. Der Mejillones-Guano ist gänzlich frei von Wurzelfasern. Die organische Substanz, die er enthält, ist structurlos und vollständig in humusartige Körper verwandelt, die innig mit dem mineralischen Pulver gemengt sind. Während bei einer Abschlämmung

Analysen von Baker=Guano.

I.

Name der Analytiker	Wasser	Organische Substanz	Ammoniak	Salpetersäure	Gesammt-Stickstoff	Eisenoxyd	Kalk	Magnesia	Kali	Natron	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Chlor	Sand	Thonerde
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
v. Liebig	3·945	7·758	0·068	0·451	1·035	0·067	43·379	2·207	0·171	0·676	40·329	0·941	0·132	0·009	—
Pincus	7·35	8·86	0·13	—	0·65	0·68	43·49 (Kalk und Magnesia)		0·14	0·78	36·95	1·50	0·42	0·35	—
W. Wolff	3·27	7·00	—	—	—	1·05	39·11	0·43 (Magnesia, Kali und Natron)			40·00	1·29	—	5·50	2·35
													Chlor-alkalien.		
Payen	3·460	7·580	—	0·327	0·58	—	43·50	1·25	—	—	39·60	1·07	0·392	0·356	—
Johnson	3·58	9·02	—	—	—	—	41·09	—	—	—	38·24	2·16	—	—	—
"	3·57	8·25	—	—	—	—	41·54	—	—	—	39·24	2·16	—	—	—
Barral	10·45	9·53	—	—	0·32	—	39·43	1·18	—	—	37·97	1·02	0·24	0·20	—
C. Fritzen	4·50	6·57	—	—	—	—	43·187	0·427 (Magnesia, Kali und Natron)			39·90	5·121	—	0·295	—
E. Heiden	4·56	8·91	—	—	0·45	—	42·89		0·56		37·88	2·71	0·26	0·23	—
Hellriegel	4·27	8·993	0·151	0·407	0·453	0·226	41·188	2·631	0·174	1·218	38·53	1·840	0·100	0·110	—

II.

	Guano von Inseln des Stillen Oceans					Guano-Krusten von Inseln des Stillen Oceans	
	Guano I. der Baker-Insel. Durchschnitt von 4 Ladungen 1872/3	Guano II. der Baker-Insel. Durchschnitt von 3 Ladungen 1872	Guano der (Baker-) Howland-Insel. Durchschnitt der 1872er Ladungen	Guano der Enderberry-Insel. Ladung pr. „Sunrise“	Guano der Malden-Insel pr. Schiff „Zaritza“ und „Glendower“	von Enderbury-Insel	von verschiedenen Inseln
Feuchtigkeit	11·01	10·21	11·59	11·67	5·48	3·21	9·04
Chemisch gebundenes Wasser	—	—	—	—	—	0·99	—
*Phosphorsäure	34·69	32·23	32·30	37·41	36·32	38·86	33·60
Kalk	40·30	41·40	40·07	42·01	48·50	44·64	45·14
Magnesia	1·35	1·23	1·05	1·56	1·45	1·94	0·84
Eisenoxyd	—	—	—	0·17	0·01	—	—
Thonerde	—	—	—	—	—	—	—
**Kohlensäure	1·00	4·60	1·51	—	2·54	3·04	3·15
Schwefelsäure	1·59	2·43	0·48	0·60	1·11	0·87	2·47
Fluor	—	0·54	0·65	0·25	0·43	0·09	0·56
Chlornatrium	0·40	0·56	0·51	—	0·86	0·43	1·22
Unlöslich in Säuren (Sand)	—	—	—	—	0·83	—	—
***Organische Stoffe	9·66	6·80	11·84	6·33	2·11	5·93	4·21
Kali	—	—	—	—	0·46	—	—
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·10	100·00	100·23
*Entsprechend: dreibasisch phosphorsaurem Kalk	75·73	70·36	70·51	81·67	79·29	84·84	73·35
** „ kohlensaurem Kalk	2·27	10·07	3·43	—	5·77	6·91	7·16
***Enthaltend Stickstoff	0·51	0·47	0·48	0·24	—	—	—

des Baker-Guano die in demselben enthaltenen warzigen Körner in großer Menge zu Boden sinken, bleibt der Mejillones-Guano fast ganz suspendirt. Die festen Knollen, welche man nebst einigen wenigen scharfkantigen Granitbröckchen (1 bis 3 Proc. betragend) aus dem feinen Guanomehl absiebt, sind nur schwach verhärtet, sie zerfallen unter dem Druck des Fingers in Staub; einige wirkliche Concretionen sind weiß von Farbe, etwas reicher an kohlensaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia. Auf dem Bruche mancher Knollen bemerkt man feine dunklere Adern einer schwarzbraunen, glänzenden, organischen Substanz.

Unter Luftzutritt erhitzt, hinterläßt der Mejillones-Guano eine weiße Asche, woraus man erkennt, daß seine röthlichbraune Farbe nicht — wie man leicht vermuthen könnte — von Eisenoxyd (welches nur in Zehntel-Procenten im Guano enthalten ist), sondern von organischen, humusartigen Substanzen herrührt.

Der Phosphorsäuregehalt des Mejillones-Guano beträgt 33 bis 36 Proc., ist also dem des Baker-Guano ungefähr gleich, durchschnittlich wohl etwas höher als der des letzteren anzunehmen.

Durch Behandlung mit kaltem Wasser lassen sich aus dem Mejillones-Guano 4 bis $4^1/_2$ Proc. Salze, welche aus schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia, Chlornatrium, Chlormagnesium, salpetersaurem Natron bestehen, ausziehen. Mit Natronlauge erwärmt, liefert der Guano deutlich wahrnehmbare Ammoniumsalznebel, wenn ein mit einer flüchtigen Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure) befeuchteter Glasstab in die Reagenzröhre eingeführt wird. Sein Gesammtstickstoffgehalt beträgt durchschnittlich 0·7 Proc.

Die Zusammensetzung des Mejillones-Guano erkennt man aus der folgenden von Fresenius und Neubauer ausgeführten, sehr vollständigen Analyse:

Das Verhältniß der mechanisch zu sondernden Gemengtheile war in einer größeren Probe:

61·38	Proc.	feines Pulver,
37·30	„	meist abgerundete, auf dem Bruche etwas hellere, leicht zerbrechliche Knollen,
1·32	„	Granitstückchen.
100·00	Proc.	

A. Zusammensetzung des lufttrockenen Mejillones-Guano.

Der lufttrockene Mejillones-Guano besteht:

aus Feuchtigkeit, bei 100° C. weggehend . . .	7·42 Proc.
aus trockener Substanz	92·58 „
	100·00 Proc.

B. Analyse des getrockneten Mejillones-Guano.

Der bei 100° C. getrocknete Mejillones-Guano enthält:

1) Bei Aufführung der einzelnen Bestandtheile:

In Wasser lösliche Bestandtheile 6·108 Proc.	Magnesia	0·518	Proc.	
	Kalk	0·081	„	
	Natrium	1·471	„	
	Chlor	2·268	„	
	Schwefelsäure . . .	1·135	„	
	Salpetersäure . . .	0·025	„	
	Gebundenes Wasser .	0·610	„	
In Wasser nicht lösliche Bestandtheile 93·892 Proc.	Magnesia	5·987	„	
	Kalk	34·330	„	
	Eisenoxyd u. Thonerde .	0·036	„	
	Phosphorsäure . . .	38·404	„	
	Schwefelsäure . . .	0·513	„	
	Kohlensäure	0·903	„	
	Rückstand, in Säuren unlöslich	2·803	„	
	Basisches Wasser in phosphorsaurer Magnesia	1·347	„	
	Wasser, zwischen 100 bis 136° C. weggehend	3·089	„	
	Festes gebundenes Wasser u. organische Materien*) (stickstoffhaltige, humusartige Substanz) . . .	6·462	„	darin 1·470% Kohlenstoff, 0·720% Stickstoff
	Ammoniumoxyd . .	0·018	„	gleich 0·009% „
				0·729% Gesammtstickstoff.
		100·00	Proc.	

*) Harnsäure und Guanin lassen sich darin nicht nachweisen.

2) Bei Aufführung der zu Verbindungen vereinigten Bestandtheile:

In Wasser lösliche Bestandtheile 6·108 Proc.	Schwefelsaure Magnesia	1·528	Proc.	
	Salpetersaure „	0·034	„	
	Schwefelsaurer Kalk*) .	0·197	„	
	Chlornatrium . . .	3·739	„	
	Gebundenes Wasser (Krystallwasser) . .	0·610	„	
In Wasser nicht lösliche Bestandtheile 93·892 Proc.	Phosphorsaure Magnesia ($MgHPO_4$) .	17·960	„	
	Basisch phosphorsaurer Kalk ($Ca_3P_2O_8$) . .	60·564	„	
	Schwefelsaurer Kalk .	0·872	„	
	Kohlensaurer „ .	2·052	„	
	Phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde .	0·072	„	
	In Säuren unlöslicher Rückstand	2·803	„	
	Wasser, zwischen 100 bis 136° C. weggehend .	3·089	„	
	Festes, gebundenes Wasser u. organische Materien (stickstoffhaltige, humusartige Substanz)	6·462	„	darin 1·471% Kohlenstoff, 0·720% Stickstoff
	Ammoniumoxyd . . .	0·018	„	gleich 0·009% „
				0·729% Gesammtstickstoff.
		100·00	Proc.	

C. Verhältniß zwischen bei 100° C. getrocknetem und lufttrockenem Mejillones-Guano.

100 Theile bei 100° C. getrockneten Guano entsprechen 108·01 Theilen lufttrockenem Guano.

Aus vorstehender Analyse ist besonders der geringe Gehalt des Mejillones-Guano an Eisenoxyd und Thonerde, an kohlensaurem Kalk, sowie der Umstand hervorzuheben, daß ein sehr beachtenswerther Theil der Phosphorsäure in Form von zweibasisch phosphorsaurer Magnesia vorhanden ist.

Ueber die Vortheile, welche alle diese Momente für die Superphosphatbereitung haben, wird in einem späteren Capitel die Rede sein.

Von weiteren Analysen des Mejillones-Guano führen wir noch die folgenden an:

*) Die Menge des in die Wasserlösung übergehenden schwefelsauren Kalkes hängt natürlich von der beim Auslaugen verwendeten Wassermenge ab.

	Märcker.	H. v. Liebig.	C. Karmrodt.
Feuchtigkeit	7·13	2·160	8·055
Chemisch gebundenes Wasser	—	—	4·000
Organische Substanzen . .	9·18	9·327*)	6·484**)
Kalk	38·56	39·755	32·784
Magnesia	2·30	1·400	6·003
Kali	2·53	0·486	0·093
Natron		3·081	1·613
Eisenoxyd	0·36 phosphorsaures Eisenoxyd.	0·894	0·028
Phosphorsäure	33·62	38·550	35·165
Schwefelsäure.	5·04	1·665	1·471
Kohlensäure	—	—	0·455
Chlor	—	1·985	1·509
Sand	2·14	1·657	2·680
	100·86	100·960	100·340
Ab Sauerstoff f. Chlor		0·443	0·340

Ueber das Geschichtliche des Mejillones-Guano-Importes sei noch kurz das Folgende angeführt.

Nachdem im Bundestractat der beiden Staaten Chili und Bolivia vom Jahre 1866 die Bestimmung getroffen war, daß unabhängig von der definitiven Grenzregulirung das große Guanolager, als der Hauptschatz der Mejillonesküste, auf halbschiedlichen Gewinn beider Staaten ausgebeutet werden solle, gelangte durch Vermittelung des Baron Rivière das französische Haus L. Armand & Co. in Bordeaux in den Besitz einer zehnjährigen Exportconcession seitens beider Staaten. Die ersten Ladungen, von der Oberfläche des Lagers stammend, fielen aber recht mittelmäßig aus, und die sonstigen Schwierigkeiten, die der Einführung eines neuen Düngers überall entgegen stehen, wurden noch dadurch gesteigert, daß der Guano anfangs als Stickstoffguano angemeldet worden war.

Die Verschiffungen hatten erst die unbedeutende Ausdehnung von circa 10000 Tons erlangt, als das Haus Armand seinen Verpflichtungen gegen Chili und Bolivia nicht mehr nachkommen konnte, womit die Abladungen ihr Ende erreichten.

Eine darauf sich bildende, zur Uebernahme des Privilegiums bereite, französische Actiengesellschaft wurde von den Regierungen beider Staaten nicht acceptirt, weil den letzteren inzwischen vortheilhaftere Offerten gemacht waren. Einem dortigen Bauunternehmer Meiggs gelang es endlich, die erste Ausbeutung von 400000 Tons zu contrahiren, welche er schon bald nachher an eine Gesellschaft peruanischer Kapitalisten mit großem Gewinne übertrug, und Mitte 1870 begann eine regelmäßige Ausbeutung des Lagers.

Durch die Herren Müller, Peltzer & Co. in Antwerpen, den Generalagenten für den Vertrieb des Mejillones-Guano auf dem nordeuropäischen Con-

*) Darin 0·702 Stickstoff.
**) Darin 0·77 Stickstoff.

tinent, ist der alleinige Verkauf für Deutschland und die angrenzenden Länder der Firma Schröder, Michaelsen & Co. in Hamburg übertragen worden. Letztgenannte Firma, welche in Hamburg ein großes, in Rotterdam und Köln kleinere Depots von Mejillones-Guano unterhält, hat vor einigen Jahren ein eigenes Aufbereitungswerk in unmittelbarer Nähe ihres Hamburger Lagerraumes errichtet. Mit Siebvorrichtungen verbundene Dampfmühlen führen per Stunde 10 000 Kg des Rohguano in ein von Steinen völlig befreites, äußerst feines, staubförmiges und für die Superphosphatfabrikation vorzüglich geeignetes Pulver über. In Zusammenhang mit den Mühlen steht eine ca. 400 qm große Darre, auf welcher das Trocknen des seebeschädigten Guano vorgenommen wird. Der Verbrauch an Mejillones-Guano in Deutschland beträgt laut gefälliger Privatmittheilung der Herren Schröder, Michaelsen & Co. jetzt per Jahr $27^1/_2$ bis 30 000 000 Kg.

Ueber die Gleichmäßigkeit des Phosphorsäuregehaltes im Mejillones-Guano geben die folgenden von P. Schadenberg*) mitgetheilten Zahlen einen Nachweis:

Ankunftsdatum des Schiffes.		Quantum in engl. Tons (à 1000 Kg).	Gehalt an dreibasisch-phosphorsaurem Kalk.
1871.	14. Juli	545	71·80 Proc.
„	2. August	933	70·20 „
„	24. August	395	73·40 „
„	8. October	2113	76·84 „
„	23. December	919	73·08 „
1872.	10. Januar	1137	75·97 „
„	8. Februar	940	77·62 „
„	11. März	987	79·80 „
„	9. März	2069	78·44 „
„	27. März	763	77·34 „
„	5. April	2129	76·00 „
„	1. Juni	1467	75·93 „
„	1. Juni	1733	77·80 „
„	1. Juni	1488	75·23 „
„	17. Juli	1987	78·68 „
„	12. August	2050	77·91 „
„	14. August	1817	77·91 „
„	12. October	700	77·55 „
„	26. October	475	77·80 „
„	23. November	898	76·38 „
1873.	4. Januar	1299	77·44 „
„	28. Februar	654	81·54 „
„	1. März	697	76·82 „
„	3. März	859	80·70 „
„	4. März	455	81·66 „
„	4. März	864	80·81 „

*) Chem. Ackersmann 1873.

Ankunftsdatum des Schiffes.		Quantum in engl. Tons (à 1000 Kg).	Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk.
1873.	4. April	740	79·84 Proc.
„	5. April	730	80·95 „
„	5. April	1030	78·20 „
„	6. April	725	80·95 „
„	6. April	900	79·85 „
„	6. April	950	79·02 „
„	6. Juni	808	80·42 „
„	2. Juli	1455	80·97 „
„	10. Juli	798	78·46 „

c. Die Mineralphosphate.

Allgemeines. Die als „Mineralphosphate“ hier bezeichneten und zu einer besonderen Gruppe vereinigten Handelsphosphate, nämlich die Apatite, Phosphorite, Koprolithen und Osteolithen, das Navassa- und Sombrero-Phosphat, unterscheiden sich im Allgemeinen dadurch von den sogenannten „Guanophosphaten“, daß sie, wenngleich die in ihnen enthaltene Phosphorsäure in früheren Erdperioden meist schon einmal an dem Aufbau des Thier- und Pflanzenleibes sich betheiligt hat, doch vorwiegend als mineralische Producte, d. h. als Producte mechanischer und chemischer Umlagerungsprocesse, anzusehen sind (s. S. 12). Die Mineralphosphate enthalten sehr wenig organische Substanz oder sind oft gänzlich frei davon, sie kommen krystallisirt (Apatite), oder in steinartig festen Concretionen, oder in derben Gesteinsmassen von krystallinischem Gefüge vor.

Das Navassa-Phosphat*).

Die Insel Navassa, östlich von Jamaica und südwestlich von Hayti, unter 18° 25′ n. Br. und 75° 5′ westl. von Greenwich belegen, ist ein Koralleneiland, welches gehoben, ohne jeglichen Strand, mit schroffen Korallenwänden aus dem Meere emporragt und streckenweise ganz unterwaschen ist, obgleich ein jüngeres Riff noch lebender Korallenstöcke sie wie ein schützender Ring umgiebt.

Die obere Insel besteht aus einem von Palmen und Gummibäumen überwachsenen Plateau und einer dasselbe umgebenden Terrasse. Ringförmige Riffe unterbrechen die Oberfläche beider, das Ganze sieht aus wie ein gehobenes Atoll ohne Muschel- und Korallengrus. In die Spalten, Becken und Klüfte des Korallenriffes ist der ehemals weiche, aus thierischen Massen (den Excrementen und den Leichen von Seevögeln, unter denen besonders der Fregattenvogel und Tölpel zu nennen sind, und einer Schuppeneidechse, eines Leguans) bestehende Guano eingedrungen und dort durch Umsetzung mit dem Korallenkalk verhärtet.

*) Wir folgen bei der Beschreibung dieses Phosphates und seiner Fundstelle wesentlich den von L. Meyn a. a. O. gegebenen Mittheilungen.

Das Navassa-Phosphat ist von dunkelbrauner (selten heller), zum Theil eisenschüssiger Farbe. Es besteht vorherrschend aus rundlichen Körnern von Rapssaatgröße, die mitunter auch faustgroß vorkommen, eine verschiedene Härte besitzen, und meist durch fast reinen phosphorsauren Kalk zu größeren Klumpen verbunden sind. Erdige Massen finden sich seltener.

Der Gehalt des Navassa-Phosphates von sieben verschiedenen Ladungen schwankte nach R. Ulbricht's*) Mittheilung den Analysen verschiedener Chemiker zufolge:

an Phosphorsäure	zwischen	32·3	und	36·4	Proc.
an kohlensaurem Kalk	"	2·7	"	6·8	"
an Wasser	"	1·0	"	10·7	"
an organischen Stoffen	"	4·1	"	8·7	"
an Sand	"	1·5	"	3·0	"

In folgender Zusammenstellung finden sich von Bretschneider, Ulbricht und Gilbert ausgeführte Analysen des Navassa-Phosphats**).

	I. a Ulbricht	I. b Bretschneider	II. Bretschneider	III. Gilbert
Feuchtigkeit	2·7	3·54	2·34	3·01
Organische Stoffe	4·5	—	—	7·17
Chem.-geb. Wasser		4·64	3·30	
Kalk	37·6	38·35	41·06	40·19
Magnesia	0·6	1·72	2·09	—
Eisenoxyd	14·8	3·40	2·58	11·67
Thonerde		6·50	5·57	
Kali	—	0·34	0·38	—
Natron	—	0·32	0·52	—
Phosphorsäure	33·5	35·60	36·06	33·28
Schwefelsäure	—	0·19	0·20	—
Chlor	—	0·08	0·06	—
Kohlensäure	2·5	2·58	3·91	2·15
Kieselsäure	—	1·34	1·24	—
Sand	4·7	1·31	0·82	2·53
	100·9	99·91	100·13	100·00
Ab davon Sauerstoff für Chlor	—	0·01	0·01	—

I. Gemahlenes Phosphat, Durchschnittsprobe von 50 000 Kilo von E. Güssefeld in Hamburg.

II. Stücke Original-Navassa-Phosphat ebendaher.

III. Probe von 850 000 Kilo ebendaher.

*) Hoffmann, Jahresbericht d. Agriculturchemie X, S. 182.
**) A. a. O. S. 183.

Die Ausbeutung des Navassa-Phosphats wurde im Jahre 1864 mit großer Energie begonnen; die in Newyork befindliche Compagnie beschäftigte 180 Neger als Arbeiter und 30 Weiße als Aufseher. Sechs Schiffe lagen beständig an der Insel, zu laden, der Vorrath schien vorläufig unerschöpflich, da er von J. Gafflin, dem Vicepräsidenten der Navassa-Phosphat-Compagnie, auf 2 Millionen Centner geschätzt wurde. Der Erfolg aber entsprach nicht den Erwartungen. Anderen Handelsphosphaten gegenüber zeigte sich das Navassa-Phosphat namentlich wegen seines hohen Gehaltes an Eisenoxyd und Thonerde als ein für die Superphosphatbereitung weniger geeignetes Material, es mußte vom deutschen Markte wieder verschwinden und wird zunächst auch für eine an besserem Phosphat ärmere Zeit aufbewahrt bleiben müssen.

Das Sombrero-Phosphat.

Das Sombrero-Phosphat (Sombrero-Guano, Sombrerit) kommt auf einigen kleinen Inseln Westindiens, besonders auf der kleinen, etwa 60 engl. Meilen östlich von den dänisch-westindischen Inseln und eben so weit von Guadeloupe entfernt liegenden Insel Sombrero vor.

Obgleich seit 1814 bekannt, wegen ihrer nackten Felswände jedoch unbeachtet geblieben, steht die Sombrero-Insel erst seit 1858 in Ausbeute.

Ueber die Beschaffenheit des Sombrero-Phosphats, die an verschiedenen Lagerstellen der Insel sehr ungleich zu sein scheint, sowie über die des anstehenden Gesteins liegen sehr widersprechende Berichte vor. L. Meyn*) sagt darüber das Folgende: „Die Wahrheit, aus den Widersprüchen herausgeschält, dürfte etwa in folgender Beschreibung sich zusammenfassen lassen: Das Hauptgestein ist ein von Muscheln und Knochen erfüllter, palagonitischer, aus Vulcaneruptionen durch das Meer zusammengetragener Tuff mit bedeutendem Gehalt an Phosphorsäure, unterbrochen durch sehr mächtige Dämme eines festeren lichten Phosphatgesteins, hellroth, grau, gelblich, grün, schmutzig weiß von Farbe. Diese mächtigen Dämme, gebogen und in ihrer Lage wechselnd, werden dadurch erkannt als Spaltausfüllungen von oben her, als wirkliche Knochenbreccien, denen aber massenhaft ein gebleichter Guano beigemengt ist, und die mit diesem zusammen verhärteten. Beide Gesteine deckt oberflächlich ein kieseliger Tuff, auf welchem verkieselte Baumstämme und ungeheure Blöcke korallenreichen Gesteins liegen, welches gleichfalls von Phosphorsäure durchdrungen ist. Es würde nur ein Phantasiegemälde sein, wollte man die Entstehungsgeschichte dieses Gebildes im Einzelnen skizziren.

Zu bedenken ist immer, daß die Korallen von Natur schon reich an Phosphorsäure sind, und daß jede Beseitigung des kohlensauren Kalkes aus ihnen eine Anreicherung der Phosphorsäure bewirkt: Poriten und Asträen führen bis 2 Proc., Madreporen bis 1 Proc. Phosphorsäure, ihre Pseudomorphosen im Sombrerofels bestehen nur aus Knochenerde."

Julien**) macht über die Beschaffenheit des Sombrero-Phosphates die fol-

---

*) A. a. O. S. 147.

**) E. Heiden, Düngerlehre II, S. 309.

genden Angaben, durch welche die noch von Völcker und Phipson vorliegenden divergirenden Beschreibungen am besten vereinigt werden:

Es giebt eine natürliche Eintheilung des Sombrero-Phosphats in zwei Arten. Die eine ist von oolitischer (roggen- oder erbsensteinartiger) Structur, von einer großen Mannigfaltigkeit der Farben und enthält außer Kalkphosphat die Phosphate von Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia, ferner organische Stoffe, Kieselsäure ꝛc. Die andere Art, gewöhnlich von einer mehr gleichartig dichten Structur, ist von einer weißen oder gelblich weißen Farbe, enthält kohlensauren und schwefelsauren Kalk, ist aber vornehmlich reich an phosphorsaurem Kalk. Aus diesen und anderen Erscheinungen ist es beinahe gewiß, daß die erstere mehr dem ursprünglichen Niederschlage gleicht und älter als die zweite, während die letztere gleichförmiger in der Zusammensetzung ist. Diese Arten sind so charakteristisch, daß es schwierig sein würde, einen Block dieses Gesteins von einem Cubikfuß Dimension zu finden, an welchem die eine oder beide derselben nicht wahrnehmbar wären.

Jahre lang lieferte die von der Insel Sombrero aus in den Handel gebrachte Waare ein vortreffliches Material für die Superphosphatbereitung; dasselbe enthielt 75 bis 80 Proc. Kalkphosphat, etwa 10 Proc. kohlensauren Kalk, und nur 2 Proc. Eisenoxyd und Thonerde. Seitdem man jedoch nicht mehr über dem Meeresspiegel fördern kann, sondern der Stein jetzt unter Wasser gebrochen und durch Taucher heraufgeholt werden muß, ist nicht nur die Production dieses Phosphates um Vieles theurer geworden, sondern auch die Qualität desselben hat sich sehr verschlechtert. Nach L. Meyn ergeben die Ladungen nur noch 64 Proc. Kalkphosphat, während der Gehalt an kohlensaurem Kalk auf 15 bis 20 Proc. gestiegen ist und auch der Eisenoxyd- und Thonerdegehalt zugenommen hat.

Einige ältere aus E. Heiden's Düngerlehre entnommene Analysen des Sombrero-Phosphats — neuere stehen uns nicht zur Verfügung — lassen wir hier folgen.

Analysen von Sombrero-Phosphat.

Namen der Analytiker	Feuchtigkeit	Eisenoxyd	Thonerde	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kohlensäure	Chlor
Völcker	9·06	2·82	6·89	36·17	0·36	34·41	0·66	1·55	—
„	7·51	3·22	4·26	38·19	0·44	35·09	0·44	1·36	0·39
„	10·09	2·85	4·23	38·42	0·41	34·11	0·36	1·68	0·31
„	4·22	2·98	6·23	39·07	0·52	34·76	0·36	1·75	0·28
„	2·94	3·70	7·55	37·99	0·58	35·52	0·36	0·96	0·43
Phipson	9·00	—	7·13	38·59	—	39·64	0·80	2·20	0·87
Anderson	8·96	—	—	22·69	1·22	36·36	0·50	1·47	—
Ritthausen	—	0·96 (Eisenoxyd und Thonerde)		51·70	—	36·69	—	6·51	—

Der Apatit.

In schönster und reinster Form erscheint der natürlich vorkommende phosphorsaure Kalk als krystallisirter oder krystallinischer Apatit, einer Verbindung von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk mit Fluor- oder Chlorcalcium:

$$[3\ (Ca_3\,P_2\,O_8) + Ca\,Fl_2\,(Cl_2)].$$

Weiß, grau, gelb, grün, blau, röthlich oder braun gefärbt, wird der Apatit im Gneis der Alpen und des Odenwaldes, im Glimmerschiefer Norwegens und des St. Gotthardt, im Talkschiefer des Tyroler Zillerthales, im Hornblendschiefer Norwegens, als Begleiter der großen Magneteisenlager, vor Allem aber im körnigen Kalk oder Marmor in Canada und den Vereinigten Staaten, im Ural und Ilmengebirge, in Norwegen, Schweden und Finnland gefunden *).

Der Apatit kommt entweder in regulären Krystallen oder in krystallinischen, faserigen, blätterigen, derben Massen, auch in rundlichen Körnern vor und wird in Norwegen und Schweden (Krageroe, Snarum), Ungarn, Spanien (Logrosan), Frankreich (in den Departements der Ardennen und der Maas), in England, Schottland und Amerika (Connecticut, Germantown, West-Greenland, Hurdstone) bergmännisch gewonnen und für Superphosphatbereitung verwandt.

Die Verarbeitung des Apatits zu einem hochprocentigen und haltbaren Superphosphat ist eine so wenig schwierige, daß dies Phosphat als eines der besten Rohmaterialien für Superphosphatbereitung anzusehen ist. Die Förderungskosten sind jedoch meist bedeutend, die Transportkosten wegen der Entlegenheit der Fundstellen sehr hoch, so daß der Apatit sich bislang nur eine local beschränkte Bedeutung errungen hat.

Seiner Formel entsprechend besteht der chemisch reine Chlorapatit aus

10·62 Proc. Chlorcalcium und
89·38 „ phosphorsaurem Kalk,

der Fluorapatit aus

7·69 Proc. Fluorcalcium und
92·31 „ phosphorsaurem Kalk.

---

*) L. Meyn a. a. O. S. 125.

Die Zusammensetzung der Handelswaare ergiebt sich aus folgenden Analysen*):

	Wasser	Phosphorsäure	Kalkerde	Chlorcalcium	Fluorcalcium	Phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde	Eisenoxyd	Kieselsäure und Silicate
Rother Apatit von Krageroe (untersucht von Völcker)	0·83	41·88	53·45	1·61	—	0·66	—	1·24
Weißer Apatit von Krageroe (untersucht von demselben)	0·50	42·28	53·35	2·16	—	0·92	—	0·99
Apatit von Snarum (untersucht von Weber) . . .	—	41·54	53·46	4·17	3·07	—	1·79	—
Apatit von Hardstown (Newyork) untersucht von Whitney	—	43·28	53·50	—	—	—	—	0·29
Apatit von Hardstown (untersucht von Jackson) . .	—	42·33	50·07	0·54	7·02	—	0·04	—

Estremadura-Phosphorit.

Mit dem Namen „Phosphorit" wurde zuerst ein in Estremadura (in der Nähe des Städtchens Truxillo, namentlich bei Logrosan) gefundenes, in seinem Aeußeren dem Schwerspath ähnliches strahliges Gestein benannt, an dessen Pulver man die Eigenschaft entdeckte, beim Erhitzen stark zu phosphoresciren. Später (im Jahre 1843 nach Untersuchungen von Daubeny) erkannte man das Mineral als ein sehr reines hochprocentiges Phosphat und brachte es als Rohmaterial für Superphosphatfabrikation in den Handel.

Das genannte Material (im Thonschiefer, unmittelbar im Granit lagernd, und entweder offen zu Tage tretend, oder nur wenig mit Dammerde bedeckt) ist hart und dicht wie Schwerspath, mit Quarz innig durchwachsen, mit Dendriten von Eisen- und Manganoxydhydrat überlaufen, gelblich-weiß, erbsengelb, auch fleischroth, ockergelb, oft braungefleckt. Der Gehalt des Estremadura-Phosphorites an dreibasisch phosphorsaurem Kalk betrug in den ersten Sendungen 75 bis 80 Procent mit bis zu 14 Proc. Fluorcalcium, sehr geringen Mengen von Eisenoxyd und kohlensaurem Kalk und bald mehr bald weniger Quarz.

*) E. Heiden, Düngerlehre I, S. 399 und 340.

Obgleich eine solche Zusammensetzung des spanischen Phosphorites als eine für die Superphosphatfabrikation günstige angesehen werden muß — abgesehen von dem bei der Behandlung mit Schwefelsäure allerdings lästig werdenden Fluor — und das Lager dieses Gesteins von außerordentlicher, bislang noch nicht festgestellter Mächtigkeit und von einer, zwei englische Meilen weit zu verfolgenden Ausdehnung ist, so hat der Import dieses Rohmaterials doch nicht den erwarteten Erfolg gehabt. Die Kosten des weiten Transports und die Unregelmäßigkeit der Verkehrsverbindungen, sowie die Mangelhaftigkeit der spanischen Justiz, sind dem Import so nachtheilig gewesen, daß die spanischen Phosphorite sich noch keine hervorragende Bedeutung auf dem europäischen Markt haben erringen können.

Die Zusammensetzung des Estremadura-Phosphorites ergiebt sich aus den in folgender Tabelle zusammengestellten älteren, von Völcker und Peters ausgeführten, und neueren, von Niederstadt veröffentlichten Analysen.

Analysen von spanischem Phosphorit.

	Wasser	Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	Phosphorsäure	Magnesia	Eisenoxyd	Thonerde	Kohlensaurer Kalk	Schwefelsaurer Kalk	Chlorcalcium	Fluorcalcium	Kieselsäure und Silicate
Phosphorit aus Spanien (untersucht von Völcker*)	0·68	78·79	36·36	—	—	8·81	—	—	—	—	11·47
Phosphorit aus Spanien (untersucht von Peters*)	—	76·00	34·83	0·11	0·74	1·35	—	—	0·42	18·91	
Phosphorite aus Spanien (untersucht von B. Niederstadt**) Cargo-Porto-Paquet	0·250	54·691	28·850	3·212	0·621	0·165	8·065	1·200	—	1·520	25·720
Cargo-Maria-Sophia	0·175	62·352	29·679	0·579	0·528	0·985	13·688	2·440	—	1·204	16·412
Cargo-Catharina	0·790	57·369	26·663	0·325	0·453	0·405	7·385	1·599	—	1·822	29·428
Cargo-Stambul	0·721	59·594	29·455	1·822	0·910	0·427	13·327	0·858	—	0·983	19·164

*) E. Heiden, Düngerlehre I, S. 400. **) Biedermann's Centralblatt, V, S. 411.

Den von B. Niederstadt ausgeführten Analysen gemäß muß man annehmen, daß das Estremadura-Phosphat jetzt in geringerer Qualität in den Handel kommt, als in früheren Jahren. Die große Menge von Quarz drückt den Phosphorsäuregehalt herab, auch der Gehalt an kohlensaurem Kalk ist nicht unerheblich und beeinträchtigt insofern den Werth des Phosphates, als er einen größeren Aufwand an Schwefelsäure zum Aufschließen nöthig macht.

Dem Estremadura-Phosphorit ähnlich zusammengesetzte Phosphorite sind im Jahre 1865 von R. de Luna bei Montanchez in der Nähe von Caceres unmittelbar an der von Estremadura nach Portugal führenden Bahn in großen Lagern aufgefunden worden. Der Phosphorit kommt daselbst in der Kreideformation vor und ist von faseriger Structur.

Nassauer Phosphorit.

Das interessanteste und für die Superphosphatindustrie bedeutungsvollste Auftreten eines „nesterartig" in Hohlräumen des Gesteins oder in Lücken verschiedener einander berührender Gesteine vorkommenden, mit Eisenoxyd, Thonerde, kohlensaurem Kalk, Quarz, Fluor- und Chlorcalcium mehr oder minder verunreinigten Phosphorites findet sich in Nassau, in der Lahn- und Dillgegend.

Ueber die dortigen Lager und die an der Lahn von Jahr zu Jahr immer umfassender sich gestaltende Phosphoritindustrie sind namentlich in verschiedenen umfassenden Schriften von Bergrath C. A. Stein*), sowie in der bereits mehrerwähnten Schrift von L. Meyn eingehende Schilderungen gegeben worden, denen wir im Auszuge die folgenden Mittheilungen entnehmen.

Nachdem man zuerst im Jahre 1861 auf der Eisensteingrube Eckartsgraben im Unterlahnkreise ein mit dem Eisenerz innig verwachsenes und deshalb nicht auszubeutendes Phosphat gefunden hatte, wurde plötzlich im Sommer 1864 in der Dorfmark Staffel bei Limburg ein in mächtiger und weit verbreiteter Ablagerung vorkommendes, 67 Proc. dreibasisch phosphorsauren Kalk enthaltendes Phosphat entdeckt, welches eine nachhaltige Gewinnung möglich machte.

Der Bergwerksbesitzer Victor Meyer in Limburg, später Eigenthümer bedeutender Phosphatgruben, hat das Verdienst, diese wichtige Lagerstätte bei Schürfarbeiten auf Braunstein gefunden und dadurch den Anstoß zu einer Reihe ähnlicher Entdeckungen gegeben zu haben.

Ueberall, wo gleiche Verhältnisse des Grundgesteins ein ähnliches Vorkommen erwarten ließen, wurde jetzt der Boden untersucht. Am ergiebigsten zeigte sich die Gegend, wo im mittleren Laufe des Lahnflusses Kalkstein und Schiefer, Grünstein und sogenannter Schalstein zusammentreffen.

---

*) C. A. Stein: Ueber das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in der Lahn- und Dillgegend, 1865; sodann unter gleichem Titel eine größere Schrift vom Jahre 1868 als Beilage zu Band XVI der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in den preußischen Staaten; ferner Journal für Landwirthschaft 1870, S. 127: Ueber den Phosphorit der Lahn- und Dillgegend.

Unzweifelhaft ist der Phosphorit ein Auslaugungsproduct des Schalsteins, eines in Nassau sehr verbreiteten und da, wo er besonders dicht und massig auftritt, als Material für Platten, Brunnentröge &c. geschätzten Steines, einer aus dem Diabas hergeleiteten metamorphischen Bildung. Der Schalstein besitzt einen namhaften Gehalt an Phosphorsäure, der zu 1 bis 6 Proc. ermittelt worden ist. Als Begleiter des Phosphorites tritt der Schalstein beinahe stets mehr oder weniger zersetzt auf. Die Zersetzung ist oft bis zur Bildung einer thonigen Masse vorangeschritten, in welcher man nicht selten noch Reste des weniger zersetzten ursprünglichen Gesteins findet.

Wenn nun schon einestheils durch die Lagerung des Schalsteines in Bezug auf den Phosphorit, anderentheils durch den relativ hohen Gehalt des ersteren an Phosphorsäure, endlich durch die mehrfach erwiesene Thatsache, daß völlig zersetzter Schalstein (Schalsteinthon, Schalsteinerde) meist gerade die besten Phosphoritlager begleitet, reichliche Motive zu der Annahme gegeben sind, daß der Phosphorit als ein Auslaugeproduct des Schalsteins zu betrachten sei, so gewinnt diese Ansicht einen weiteren Stützpunkt durch die Thatsache, daß in dem sehr ausgedehnten Verbreitungsbezirke des das Liegende des Phosphorites bildenden Kalksteins in anderen Gegenden, wo dieser Kalk ohne Berührung mit Schalstein auftritt, ein belangreiches Vorkommen von phosphorsaurem Kalk noch nicht nachgewiesen worden ist.

Andererseits scheint nun aber auch der Träger der Phosphoritablagerungen, der Kalk, bei der Bildung des Phosphorites mitgewirkt zu haben (indem er vermuthlich der aus dem Schalsteine herausgesickerten phosphorsäurehaltigen Lösung als absorbirende Basis gedient hat), denn in weit ausgedehnten, ohne Berührung mit dem devonischen Kalke vorkommenden Schalsteinzügen der Lahn- und Dillgegend sind bis jetzt keine Phosphoritlager aufgefunden worden.

Mittelpunkte der Gewinnung sind zur Zeit die drei Berggehänge nach dem Kessel von Wetzlar zu, dann der schroffrandige Theil des Lahnthales zwischen Weilburg und Limburg, namentlich bei Dehren, Stetten, Staffel, während das Bedeutendste von allen Lagern (etwa eine Meile lang) am linken Lahnufer unterhalb Weilburgs liegt.

Das Phosphat findet sich hauptsächlich in folgenden Lagerungen:

1) In Klüften und Schlotten des devonischen Kalkes und Dolomites, beziehungsweise zwischen den Kalkbildungen;

2) über dem devonischen Kalk und Dolomit, überlagert von diluvialen und tertiären Bildungen*);

---

*) Die Wahrnehmung, daß zuweilen auch die gewöhnlichen diluvialen Bildungen (Lehm, Kies, Sand) unmittelbar den Phosphorit überlagern, scheint gegen die Ansicht, daß der Phosphorit ein Auslaugeproduct des Schalsteins sei, zu sprechen, allein es ist fast in allen diesen Fällen, wo der Schalstein nicht direct das Hangende bildet, wenigstens dessen Nachbarschaft ermittelt worden und liegen reichlich Gründe vor, anzunehmen, daß bei dieser Lagerung in einer früheren Periode der angrenzende Schalstein auch hier das unmittelbar auflagernde Gestein gewesen und dieses bis zu sehr geringen

3) über den erwähnten Kalkbildungen, überlagert von Schalstein;

4) eingelagert zwischen Schalstein.

Sowohl in seinem Gefüge als auch in seiner Färbung zeigt der Phosphorit der Lahngegend wesentliche Modificationen. Man findet fast jede Art des Gefüges bei diesem Mineral vertreten, indem man ein schaliges, dichtes, schrammiges, zelliges, poröses, erdiges, schieferiges (sog. Bleche, Tafeln) Gefüge, eine entschiedene Conglomerat- und Breccienstructur und endlich eine trümmerartige Structur unterscheiden kann. Auch fast alle Farben sind im Phosphorit vertreten, unter denen als die am häufigsten vorkommenden Grundfarben gelblichbraun und graulichweiß hervorzuheben sind. Die auffallend große Verschiedenheit im Pigment erklärt sich durch den Einfluß der Bestandtheile mitbrechender Mineralien, namentlich der Mangan- und Eisenerze, sowie besonders auch des Nebengesteins, und deutet dies schon darauf hin, daß der Nassauer Phosphorit als ein Auslaugeproduct des Nebengesteins anzusehen ist.

Das specifische Gewicht des Phosphorits ist von Fresenius zu 2·9907 ermittelt worden.

Manche Stücke des Phosphorites zeigen sehr durchscheinende Ueberzüge von feinfaserigem Gefüge und spargelgrüner Farbe. Der Glanz derselben ist als Wachs- oder Fettglanz, zuweilen — bei einer nahezu wasserhellen Varietät — als Glasglanz zu bezeichnen. Diese Incrustationen haben dieselben Hauptbestandtheile wie der gewöhnliche Phosphorit, wenn auch etwas verschieden in quantitativer Beziehung. Der durchschnittlich entschieden höhere Gehalt derselben an dreibasisch phosphorsaurem Kalk und die besondere Reinheit dieses Phosphates, sowie seine vom gewöhnlichen Phosphorit sehr verschiedenen physikalischen Eigenschaften haben Stein veranlaßt, diese Bildungen als eine besondere, auch vom Apatit verschiedene Mineralspecies zu erachten und derselben den Namen Staffelit beizulegen. Stein sieht den Staffelit als das rein ausgeschiedene Mineral, den gewöhnlichen Phosphorit als verunreinigten Staffelit an und ist dem Vorschlage von Sandberger und Petersen, den Phosphorit der Lahngegend (wie auch denjenigen von Amberg) ohne Ausnahme mit dem Speciesnamen Staffelit zu bezeichnen, beigetreten. Unter den Industriellen ist jedoch die Bezeichnung „Phosphorit“ so sehr eingebürgert, daß das Nassauer Phosphat wohl in Gemeinschaft mit dem spanischen Phosphat, mit welchem es auch die phosphorescirende Eigenschaft theilt, den Namen Phosphorit behalten wird.

Die Ungleichheit in der Zusammensetzung des gewöhnlichen Phosphorites und der des Staffelites erkennt man aus folgenden von Fresenius und Forster ausgeführten Analysen*).

Resten mehr oder weniger mit Hinterlassung unlöslicher Rückstände ausgelaugt worden sei, so daß in einer späteren Zeit sich zum Theil unmittelbar über dem durch diese Extraction entstandenen Phosphorit an Stelle des Schalsteines die erwähnten diluvialen Massen ablagern konnten (C. A. Stein, Journal für Landwirthschaft 1870, S. 143).

*) Journal für Landwirthschaft 1870, S. 133.

	I. Gelbbrauner dichter Phosphorit von Staffel	II. Hellgrün durchscheinender Staffelit
Kalk	45·79	54·67
Magnesia	0·16	—
Eisenoxyd	6·42	0·04
Thonerde	1·08	0·03
Kali	0·58	—
Natron	0·42	—
Phosphorsäure	34·48	39·05
Kohlensäure	1·51	3·19
Kieselsäure	4·83	—
Fluor	3·45	3·05
Wasser	2·45	1·40
	101·17	101·43
Sauerstoff ab für Fluor	1·45	1·28
	99·72	100·15

Der Phosphorit wird durch einfachen Bergbau gewonnen, durch Klauben auf der Halde von allem Nebengestein befreit, dann von anhängendem Thon und sonstigem Schlamm mit großer Sorgfalt rein gewaschen, ferner durch nasse Aufbereitung noch weiter von fremdartigen Beimengungen gesäubert und angereichert und schließlich so fein gemahlen, als es nur ausführbar ist.

Die Zusammensetzung des in den Handel kommenden gemahlenen Phosphorites ersieht man aus der folgenden von H. und E. Albert gegebenen Zusammenstellung von Durchschnittsanalysen:

In Lahnphosphorit von	Procente dreibasisch phosphorsauren Kalks 25	35	45	50	55	60	65	70
Phosphorsäure	11·5	16	20·6	22·9	25	27·6	29·8	32
Kalk	14	20	25	29·3	32	40	44	45
Kohlensäure	—	—	—	1·4	1·6	1·9	2·2	2·3
Schwefelsäure	—	—	—	0·3	0·3	0·4	0·4	0·5
Fluor	—	—	—	1·8	2	2·6	3·2	3·2
Eisenoxyd	—	—	—	6·2	5	2·4	2·4	2
Thonerde	—	—	—	3·3	2	0·5	0·4	0·4
Kali	—	—	—	1·3	1·1	0·8	0·8	0·8
Natron	—	—	—	0·09	0·09	0·06	0·06	0·06
Magnesia	—	—	—	0·20	0·18	0·16	2·28	2·34
Wasser (durch Glühen entfernt)	—	—	—	3	3	2·4	2·4	2
Lösliche Kieselsäure	—	—	—	1·8	1·6	1	0·8	0·8
Unlösliche Silicate	—	—	—	28·41	26·31	20·18	11·26	10·6

Die gesammte Phosphoritproduction an der Lahn und Dill betrug nach C. A. Stein*)

im Jahre 1870 rund 26 Mill. Kilo im Werthe von 630 000 Mark,
" " 1871 " 34 " " " " " 850 000 "

Die ansehnlichste Production von Phosphoritmehl dürfte zur Zeit wohl auf dem Mahlwerke der Firma H. und E. Albert zu Fürfurt an der Lahn, welchem eine auf 200 Pferdekraft veranschlagte Wassermasse zur Verfügung steht, stattfinden. Laut gefälliger Privatmittheilung wurden dort in den letzten Jahren 15 Mill. Kilo Rohphosphorit mit Hülfe einer Turbine von 100 Pferdekraft zu $7^1/_2$ Mill. Kilo reinem, feinst gemahlenem Phosphorit jährlich verarbeitet.

Seit Kurzem ist daselbst eine zweite Turbine von gleicher Leistungsfähigkeit aufgestellt, so daß fortan eine Jahresproduction bis zu $12^1/_2$ Mill. Kilo Phosphoritmehl feinster Mahlung erzielt werden kann.

Knollenphosphate.

Den Nassauer Phosphoriten durchaus ähnlich zusammengesetzt sind die besonders in der Juraformation in unförmlichen, löcherigen, zerreiblichen, an der Zunge haftenden und dann nach Thon riechenden Stücken oder in nierenförmigen, feinfaserigen Concretionen vorkommenden sogenannten Knollenphosphate.

Das bekannteste Lager ist das bei Amberg in Baiern aufgefundene, welches seit mehreren Jahren bergmännisch ausgebeutet wird und einen Phosphorit von sehr heller gelblich- und röthlich-grauer, oft rothbraun gefleckter Färbung und mit fast 80 Proc. phosphorsaurem Kalk liefert. Weitere Fundstellen kommen vor bei Bamberg, dann im Badischen, Würtemberger und Allgäuer Jura, in dem Jura der Wesergebirge und des Teutoburger Waldes.

Die in Hannover und Braunschweig, namentlich in den Feldmarken von Adenstedt, Bülten, Bodenstedt, Borbecker, gefundenen Phosphatknollen gehören ebenfalls hierher.

Auch das in neuerer Zeit vielfach auf den Markt gebrachte Carolina-Phosphat ist zu den Knollenphosphaten zu rechnen. Dasselbe besteht nach L. Meyn aus löcherigen Knauern eines aschgrauen Gesteines, dessen Oberfläche von einem dichten, geborstenen Email überzogen ist. Es zeigt im Innern zahlreiche, meist zersprungene Kreidepetrefacten, besteht in der Hauptmasse aus Körpertheilen mikroskopischer Organismen und ist völlig porös.

Die Firma Emil Güssefeld in Hamburg giebt die folgende Zusammensetzung des von ihr importirten Carolina-Phosphates an:

---

*) Journal für Landwirthschaft 1871, S. 219, und 1872, S. 316.

Carolina-Phosphat, gedarrt und pulverisirt:

Feuchtigkeit	1·15	Proc.
Phosphorsäure	27·64	"
Kalk	42·94	"
Magnesia	0·61	"
Eisenoxyd	2·00	"
Thonerde	2·64	"
Kohlensäure	4·53	"
Schwefelsäure	0·57	"
Fluor	3·43	"
Sand und Silicate	7·79	"
Organische Stoffe	7·70	"
	101·00	Proc.

Ueber ein sehr interessantes und für die Zukunft vielleicht bedeutungsvolles Vorkommen von Phosphatknollen resp. Phosphatkugeln berichtet F. Schwackhöfer.*) In Russisch-Podolien, hauptsächlich am linken Dniesterufer auf der Strecke zwischen St. Uszica und Mogilew, außerdem aber auch in den Thälern der Nebenflüsse des Dniester, finden sich in dem aus dünnen, glatten, fettglänzenden, leicht zerreiblichen, grauschwarzen oder grünlichen Blättern bestehenden silurischen Thonschiefer Phosphatkugeln von 1 bis 18 Cm. Durchmesser eingebettet.

In der Nähe dieser Phosphatlager aufgefundene Kugelfragmente, welche aus concentrisch-schaligen Lagen von feinkörnig krystallisirtem Calcit bestehen, sowie ferner der Umstand, daß, sobald kohlensaurer Kalk in irgend größerer Menge in jenen Phosphatkugeln vorkommt, dieser sich im Innern derselben als ein schon durch seine krystallinische Beschaffenheit ausgezeichneter Kern befindet: deuten darauf hin, daß die Phosphatkugeln durch sogenannte Infiltration aus Calcitkugeln entstanden sind.

Aus Schwackhöfer's Mittheilungen ergiebt sich die folgende Theorie ihrer Bildung. Der silurische Schiefer enthält 0·33 Proc. Phosphorsäure. Ueber dem Schiefer findet sich ein dichter petrefactenreicher Kalkstein, der mit Kreide, und zwar theils mit der feuersteinführenden Opaka, theils mit Grünsand überlagert ist. Kohlensaures Wasser ist durch diese Schichten gedrungen, hat kohlensauren Kalk gelöst und diesen bis in den Thonschiefer gewaschen. Hier hat die Kohlensäure zersetzend auf den Thonschiefer gewirkt und ist der kohlensaure Kalk in Folge des Kohlensäureverlustes der Lösung zur Ausscheidung gekommen; auf der einen Seite sind also Bestandtheile des Thonschiefers — unter ihnen auch die Phosphorsäure — durch Einwirkung der Kohlensäure in Lösung gegangen, auf der anderen Seite hat sich der kohlensaure Kalk in Form obenerwähnter Calcitkugeln abgeschieden. Die in Lösung gegangene Phosphorsäure des Thonschiefers aber ist dann allmählich in die Calcitkugeln gedrungen und hat, von außen nach innen vorgehend, den kohlensauren Kalk derselben in Kalkphosphat umgewandelt.

*) Jahresbericht d. Agriculturchemie f. d. J. 1870 bis 1872, S. 197

Die podolischen Phosphatkugeln finden sich fast durchgehends als unvollkommene Kugeln mit concentrisch strahligem Gefüge im Innern. Ihre Oberfläche ist uneben, oft blättrig, fühlt sich fettig an und hat eine dunkelgraue, dem rohen Eisenguß ähnliche Farbe. Nur bei solchen Kugeln, die an secundärer Lagerstätte, im Straßenschotter oder im Flußgerölle des Dniester gefunden werden, erscheint die Oberfläche hellgrau, glatt abgeschliffen, und zeigt dann öfters rostbraune Flecken von ausgewittertem Eisenoxyd. In ihrer Größe sind sie sehr verschieden, die kleinsten haben 1 bis 2 Cm., die größten 16 bis 18 Cm. im Durchmesser. Die Mehrzahl hat einen Durchmesser von 5 bis 6 Cm. und ein Gewicht von 400 bis 500 Grm. Wird das Pulver im Dunkeln erhitzt, so phosphorescirt es mit schön bläulichem Lichte.

Das strahlige Gefüge ist nicht bei allen Kugeln gleich. Bei den einen ist die radiale Streifung an der Peripherie am deutlichsten und wird gegen die Mitte hin immer undeutlicher, so daß die Masse nahe dem Centrum fast ganz dicht erscheint; das Centrum selbst besteht aus krystallinisch blättrigem Kalkspath von hellgrauer oder graubrauner Farbe, meist eine sternförmige Figur zeigend. Bei anderen wieder ist die radiale Streifung durch die ganze Masse hindurch gleich deutlich und diese haben im Centrum einen sternförmigen Hohlraum, der mit einer braunen erdigen Masse ausgefüllt ist. Erstere besitzen im Allgemeinen eine mehr graue, letztere eine entschieden braune Farbe. Zwischen den radialen Streifen finden sich die verschiedenartigsten Einschlüsse, wie: Calcit- und Eisenkiesblättchen; kleine Körnchen von Quarzit; ferner geringe Mengen eines gelben Pulvers, bestehend aus kohlensaurem Manganoxydul; einer dunkelbraunen pulverigen Masse, die ein Gemenge ist von Eisenoxyd mit Braunstein und eines Thonerdesilicates in Form einer weißen erdigen Masse. Hier und da findet sich auch Bleiglanz eingesprengt.

Als regelmäßiger Bestandtheil der podolischen Phosphatkugeln tritt das Fluorcalcium auf und zwar kommen Kalkphosphat und Fluorcalcium stets im apatitbildenden Verhältniß in ihnen vor.

Als Mittel der Analysen von 25 an verschiedenen Orten aufgefundenen Phosphatkugeln ergab sich ein Gehalt von

74·2	Proc.	dreibasisch phosphorsaurem Kalk,
6·9	„	kohlensaurem Kalk,
18·9	„	Kieselsäure, Eisenoxyd, Magnesia, Thonerde, Mangan.
100·0	Proc.	

Koprolithen und Osteolithen (Knochenbreccien).

Den Knollenphosphaten in ihrer äußeren Form sowohl als in ihrer Zusammensetzung sehr nahe stehend und häufig mit ihnen verwechselt sind die aus versteinerten Kothmassen und Knochen vorweltlicher Thiere bestehenden Koprolithen und Osteolithen (Knochenbreccien). Diese finden sich an unzählig vielen Orten, namentlich Englands und Frankreichs, oft in nicht unbedeutenden Mengen in den jüngeren Formationen, namentlich im Diluvium, in der Lias-, Keuper- und Muschelkalkformation.

Mineralisirte Knochenmassen werden nicht selten in Gebirgshöhlungen, die eine Ansammlung und Aufbewahrung thierischer Reste gestatteten, oder in Spalten des Gebirges, mit Thonschlamm und abgebröckelter Gebirgsmasse zu „Knochenbreccien“ verkittet und oft, wie Gangmassen den Spalt ausfüllend, angetroffen. Die sogenannten Koprolithen liegen oft nahe zu Tage und werden sowohl durch Tagebau als auch durch bergmännische Stollen- und Streckenbauten gewonnen. Buckland beschreibt die echten Koprolithen als compacte Massen von erdiger Natur, verhärtetem Thon ähnlich, 2 bis 4 Zoll im Durchmesser haltend, aschgrau bis schwarz gefärbt und in ihrer äußeren Gestalt länglichen Rollsteinen oder Nierenkartoffeln gleichend.

Die als Koprolithen in den Handel kommenden Phosphate, welche namentlich in England und Frankreich zur Herstellung geringhaltiger Superphosphate verwendet werden, sind jedoch nur zum geringsten Theil als wirkliche Kothsteine anzusehen; es ist in der Technik üblich geworden, alle koprolithenähnlichen Concretionen von phosphorsaurem Kalk, gleichgültig, ob animalischen oder rein mineralischen Ursprungs, als Koprolithen zu bezeichnen.

Als die im Handel bekanntesten Koprolithen sind wohl die Suffolk-Koprolithen (harte, glänzende, ockerbraune Knollen), die Cambridge-Koprolithen (meist grünlich oder gelblich gefärbte, innerlich concentrisch gezeichnete runzelige Nieren bis zur Größe eines Hühnereies) und die im südlichen Frankreich an den Ufern der Rhone nahe der schweizerischen Grenze zu Bellegarde im Departement de l'Ain in Millionen Tons vorkommenden Koprolithen zu nennen*).

Nachstehend führen wir einige Analysen von Koprolithen an**):

	Cambridge-Koprolithen	Suffolk-Pseudo-Koprolithen	Französische Koprolithen	Französische Koprolithen	Osteolithen aus Fifeshire
Wasser	4·01	2·53	4·7	10·33	2·70
Organische Substanz	—	—	0·2	0·2	—
Eisenoxyd	1·87	4·81	16·9	16·9	2·07
Thonerde	2·57	3·72	—	—	2·30
Kalk	45·39	38·20	bis 32·5	44·54	35·42
Magnesia	0·48	1·34	—	—	} 4·69
Kali	0·84	0·56	—	—	
Natron	0·73	0·18	—	—	
Phosphorsäure	26·75	24·24	12·12	bis 22·00	25·32
Schwefelsäure	1·06	1·40	—	—	—
Chlornatrium	Spur	0·07	—	—	—
Kohlensäure	5·13	5·37	4·9	bis 7·33	6·98
Kieselsäure und Silicate	6·22	12·27	18·8	25·66	—
Fluor und Verlust	4·95	4·31	—	—	14·67

*) L. Meyn: Die natürlichen Phosphate.
**) E. Heiden, Düngerlehre I, S. 402.

Durchschnittlicher Gehalt einiger weniger bekannter Phosphate*).

	Phosphorsäure Proc.	Eisenoxyd und Thonerde Proc.	Organische Substanz Proc.	Stickstoff Proc.	Kohlensäure Proc.
Mexicanischer Guano	4—9	—	8—13	0·2—1·5	bis 22
Cheval-Guano	5	—	20	1·6	—
Algoa-Bay-Guano	6	—	12—17	0·5	—
Kooria-Mooria-Guano	6—30	3—15	4—10	0·3—1·3	—
Bird-Island-Guano	7—20	—	10—18	0·5—1·2	16
Patagonischer Guano	10—20	—	17—19	1—2	5
Südafrikanischer Guano	11	—	17	—	—
Sea-Island-Guano	15	—	12·7	0·4	—
Schwanen-Insel-Guano	18	—	13·7	0·6	—
Testigos-Guano	17	13	—	—	—
Jarvis-Guano	17—26	0·03—0·09	6—10	0·2—0·6	1·3
Californischer Guano	23	—	8	0·9	—
Bolivianischer Guano	23—26	1—3	10—20	1—3	—
Saldanha-Bay-Guano	25—26	—	13—17	1·3—1·4	—
Australischer Guano von Melbourne	27·8	0·3	18	0·8	—
Starbuk-Guano	29—38	—	12—13	0·6—0·8	0·8
Centinelli-Insel-Guano	31—42	12—18	—	—	—
Roques-Insel-Guano	40	0·4	—	—	—
Maracaibo-Guano	41—43	bis 0·49	3—8	bis 0·2	—
Knollenphosphate und Koprolithen: aus Rußland	12—35	0·3—3·5	—	—	2—6
„ Hörde in Westfalen	19·4	5·5 (13·2 Eisenoxydul)	—	—	3·9
aus Podolien	23—39	—	—	—	0·3—12
„ Helmstedt (Braunschweig)	25·7	—	—	—	3·8
aus Bellegarde	21·7	—	—	—	11·9
„ den Ardennen	19·7	—	—	—	7·0

*) Die Zahlen sind größtentheils E. Heiden's Düngerlehre entnommen.

2. Die Schwefelsäure.

Zum „Aufschließen“ der Phosphate, d. h. zur Ueberführung des in den Rohphosphaten enthaltenen unlöslichen dreibasisch phosphorsauren Kalkes ($Ca_3P_2O_8$) in löslichen einbasisch phosphorsauren Kalk ($CaH_4P_2O_8$) dient ausschließlich die Schwefelsäure. Versuche, an Stelle der Schwefelsäure die billigere Salzsäure zu verwenden, haben wegen der großen Hygroskopicität, sowie der pflanzenschädlichen Wirkung des beim Aufschließungsproceß entstehenden Chlorcalciums zu ungünstigen Resultaten geführt.

Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels, die sogenannte englische Schwefelsäure, hat eine erheblich höhere Concentration, als für die directe Verwendung zum Aufschließen der Phosphate zulässig ist; sie enthält in 100 Theilen ungefähr 75 bis 80 Theile Schwefelsäureanhydrit, während die sogenannte Kammersäure, wie sie aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken mit einem Gehalt von ungefähr 50 Proc. Schwefelsäureanhydrit fließt, schon die bei der Superphosphatbereitung anzuwendende Durchschnittsconcentration besitzt.

Da nun der Bezug der schwächeren Kammersäure relativ höhere Transportkosten erfordert, als der der englischen Schwefelsäure, andererseits aber die letztere des kostspieligen Eindampfens wegen erheblich theurer ist, als die entsprechende Menge der Kammersäure, so hat sich eine Verbindung der Schwefelsäurefabrikation mit der Superphosphatfabrikation nicht nur als besonders lohnend, sondern sogar als durchaus nothwendig erwiesen, sobald man nicht aus einer sehr nahe gelegenen Fabrik Kammersäure oder aus einer Anilinfabrik die in dieser abfallende (salpetersäurehaltige) Schwefelsäure billig beziehen kann.

Die Schwefelsäure wird durch Oxydation der durch Verbrennung von Schwefel oder Kiesen erzeugten schwefligen Säure mittelst Salpetersäure dargestellt, indem man diese beiden Säuren, sowie atmosphärische Luft, deren Sauerstoff die Desoxydationsproducte der Salpetersäure wieder oxydirt und aufs Neue wirkungsfähig macht, und endlich Wasserdampf, welcher den Bildungsproceß vermitteln hilft, und zur Bildung der wasserhaltigen Schwefelsäure erforderlich ist, durch ein System mit einander communicirender Bleikammern leitet.

Die Theorie des Bleikammerprocesses ist zur Zeit noch ein Gegenstand wissenschaftlicher Discussion; sehr anschaulich stellt sich der Schwefelsäurebildungsproceß durch die bekannten Peligot'schen Gleichungen dar:

$$
\begin{aligned}
NO_5 + SO_2 + aq. &= NO_4 + SO_3 + aq. \\
2\,NO_4 + aq. &= NO_3 + NO_5 + aq. \\
3\,NO_3 + aq. &= 2\,NO_2 + NO_5 + aq. \\
NO_2 + 2\,O &= NO_4
\end{aligned}
$$

oder in die heutige Schreibweise übersetzt:

$$
\begin{aligned}
N_2O_5 + SO_2 + H_2O &= N_2O_4 + H_2SO_4 \\
2\,N_2O_4 + \quad H_2O &= N_2O_3 + 2(HNO_3) \\
3\,N_2O_3 + \quad H_2O &= 4\,NO + 2(HNO_3) \\
2\,NO + 2\,O &= N_2O_4
\end{aligned}
$$

Die concentrirte Schwefelsäure charakterisirt sich als eine farblose, schwere, ölige, geruchlose, stark saure Flüssigkeit. Sie siedet erst bei 338° C., zerstört Pflanzen- und Thierstoffe schnell unter Bräunung derselben, vermischt sich unter starkem Erhitzen mit Wasser und zieht solches begierig aus feuchter Luft an. Fast alle Salze werden durch die Schwefelsäure unter Abscheidung der betreffenden Säuren zersetzt.

Rücksichtlich des Specielleren über Schwefelsäurefabrikation sei auf die betreffenden technologischen Lehr- und Handbücher verwiesen.

Der Gehalt der Schwefelsäure an Schwefelsäureanhydrid (SO_3) und Schwefelsäurehydrat (HSO_4) ergiebt sich aus dem specifischen Gewicht der wässerigen Säure unter Benutzung der folgenden Tabelle.

Schwefel-säurehydrat	Specifisches Gewicht	Schwefel-säureanhydrit	Schwefel-säurehydrat	Specifisches Gewicht	Schwefel-säureanhydrit
100	1·8485	81·54	76	1·6630	61·97
99	1·8475	80·72	75	1·6520	61·15
98	1·8460	79·90	74	1·6415	60·34
97	1·8439	79·09	73	1·6321	59·55
96	1·8410	78·28	72	1·6204	58·71
95	1·8376	77·40	71	1·6090	57·89
94	1·8336	76·65	70	1·5975	57·08
93	1·8290	75·83	69	1·5868	56·26
92	1·8233	75·02	68	1·5760	55·45
91	1·8179	74·20	67	1·5648	54·63
90	1·8115	73·39	66	1·5503	53·82
89	1·8043	72·57	65	1·5390	53·00
88	1·7962	71·75	64	1·5280	52·18
87	1·7870	70·94	63	1·5170	51·37
86	1·7774	70·12	62	1·5066	50·55
85	1·7673	69·31	61	1·4960	49·74
84	1·7570	68·49	60	1·4860	48·92
83	1·7465	67·68	59	1·4060	48·11
82	1·7360	66·86	58	1·4660	47·29
81	1·7245	66·05	57	1·4560	46·58
80	1·7120	65·23	56	1·4460	45·68
79	1·6993	64·42	55	1·4360	44·85
78	1·6870	63·60	54	1·4265	44·03
77	1·6750	62·78	53	1·4170	43·22

Die Grade nach Baumé und Twaddle entsprechen folgenden specifischen Gewichten:

Grade nach Baumé	Grade nach Twaddle	Specifisches Gewicht	Grade nach Baumé	Grade nach Twaddle	Specifisches Gewicht
66	168	1·84	45	88	1·44
63	154	1·77	40	76	1·38
60	140	1·70	35	62	1·31
57	130	1·65	30	52	1·26
50	104	1·52	25	42	1·21

Die Fabrikation der Superphosphate.

1. Der theoretische Theil der Superphosphatfabrikation.

Die Aufgabe der Superphosphatfabrikation besteht, kurz ausgedrückt, in der Umbildung eines gegebenen Rohphosphates zu einem trockenen pulverigen Streudünger mit möglichst hohem und dauerhaftem Gehalt an in Wasser löslichen Phosphorsäureverbindungen, sogenannter aufgeschlossener Phosphorsäure, und möglichst geringem Gehalt an in Wasser unlöslichem (unaufgeschlossenem) Phosphat.

Diese Umbildung wird durch Vermischen des Rohphosphates mit Schwefelsäure bewirkt, und um die hierbei stattfindenden Vorgänge klar zu stellen, sei zunächst die Einwirkung der Säure auf den dreibasisch phosphorsauren Kalk des Rohmaterials beschrieben.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf dreibasisch phosphorsauren Kalk werden Processe hervorgerufen, deren Endergebnisse je nach dem angewendeten Mengenverhältniß zwischen Säure und Phosphat verschieden sind und sich durch folgende Gleichungen darstellen lassen:

1) $Ca_3 P_2 O_8 + H_2 S O_4 + 6 H_2 O =$
$(Ca_2 H_2 P_2 O_8 + 4 H_2 O) + (Ca S O_4 + 2 H_2 O)$.

2) $Ca_3 P_2 O_8 + 2 H_2 S O_4 + 5 H_2 O =$
$(Ca H_4 P_2 O_8 + H_2 O) + 2 (Ca S O_4 + 2 H_2 O)$.

3) $Ca_3 P_2 O_8 + 3 H_2 S O_4 + 6 H_2 O =$
$H_6 P_2 O_8 + 3 (Ca S O_4 + 2 H_2 O)$.

Der Theorie nach resultirt also aus 100 Thln. dreibasisch phosphorsaurem Kalk durch Vermischen mit

1) 31·6 Thln. Schwefelsäurehydrat und
34·8 „ Wasser

ein trockenes Gemenge von

111 Thln. in Wasser unlöslichem zweibasisch phosphorsaurem Kalk und
55·4 „ krystallisirtem Gyps.

2) 63·1 Thln. Schwefelsäurehydrat und
29 „ Wasser

ein trockenes Gemenge von

81·3 Thln. in Wasser leicht löslichem einbasisch phosphorsaurem Kalk und
110·8 „ krystallisirtem Gyps.

3) 94·6 Thln. Schwefelsäurehydrat,
34·8 „ Wasser

ein breiförmiges Gemenge von

63·2 Thln. flüssiger Phosphorsäure und
166·2 „ krystallisirtem Gyps.

Man erkennt sogleich, daß der Theorie nach das der Gleichung 2 entsprechende Verhältniß von dreibasisch phosphorsaurem Kalk, Schwefelsäure und Wasser bei der Superphosphatbereitung einzuhalten ist, um beides, sowohl eine leicht lösliche Phosphorsäureverbindung, als auch ein trockenes Product zu erzielen.

Vermischt man nun aber 100 Grm. reinen dreibasisch phosphorsauren Kalk mit (63·1 Grm. Schwefelsäure + 29 Grm. Wasser =) 92·1 Grm. Schwefelsäure von 68·5 Proc. Schwefelsäurehydrat oder 53·1 Proc. Schwefelsäureanhydrid in einer Porcellanschale, verdünnt die sich stark erhitzende, noch breiige Masse schleunigst mit viel Wasser und filtrirt sofort ab, so wird man in dem Filtrat nicht — wie es obiger Gleichung entsprechen würde — sämmtliche Phosphorsäure als einbasisch phosphorsauren Kalk, sondern nur ungefähr zwei Drittheile derselben und diese wesentlich in Form von freier Phosphorsäure vorfinden.

Führt man denselben Versuch noch einmal aus, verdünnt jedoch die Masse nicht sogleich, sondern erst nach ihrer vollständigen Erhärtung (nach etwa 3 bis 4 Tagen) mit Wasser, so wird man bei der Untersuchung des Filtrates finden, daß der Gehalt an löslicher Phosphorsäure fast um die Hälfte zugenommen hat, daß aber an Stelle der freien Phosphorsäure einbasisch phosphorsaurer Kalk getreten ist.

Beim Vermischen des dreibasisch phosphorsauren Kalkes mit Schwefelsäure werden also zunächst nur zwei Drittheile des Kalkphosphates und zwar unter Bildung von freier Phosphorsäure und schwefelsaurem Kalk zersetzt. Während dann der letztere allmählich unter Erstarrung der Masse auskrystallisirt, verbindet sich die in flüssiger Form vorhandene freie Phosphorsäure mit dem unangegriffen gebliebenen Kalkphosphate zu ebenfalls auskrystallisirendem und eine völlige Erhärtung der Masse bewirkenden einbasisch phosphorsaurem Kalk.

Die folgenden Gleichungen stellen diese Processe dar:

1) $3(Ca_3P_2O_8) + 6(H_2SO_4) + 12H_2O =$
$2(H_6P_2O_8) + Ca_3P_2O_8 + 6(CaSO_4 + 2H_2O)$.

2) $2(H_6P_2O_8) + Ca_3P_2O_8 + 3H_2O =$
$3(CaH_4P_2O_8 + H_2O)$.

Der erste dieser beiden Processe, die Entstehung freier Phosphorsäure unter Zersetzung von nur zwei Drittheilen des Kalkphosphates, geht sehr schnell und vollständig vor sich, so daß schon kurz nach hergestellter Mischung kaum noch freie Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Der zweite Proceß, die Einwirkung der freien Phosphorsäure auf das letzte Drittheil des Kalkphosphates unter Bildung von einbasisch phosphorsaurem Kalk geht langsamer von Statten, weil die Phosphorsäure bekanntlich eine weniger energisch wirkende Säure ist, als die

Schwefelsäure, und weil ferner der auskrystallisirende Gyps das noch unaufgeschlossene Phosphat umhüllt und dadurch die Einwirkung der Säure auf das letztere erschwert. Je mehr das Rohphosphat eine amorphe (wie bei den Knochen- und Guanophosphaten), nicht steinartig krystallinische (wie bei den Mineralphosphaten) Beschaffenheit hat, und je feiner es gepulvert ist, um so vollständiger verläuft der zweite Proceß, um so mehr gelingt es, fast die ganze Menge des unlöslichen dreibasischen Kalkphosphates in löslichen einbasisch phosphorsauren Kalk umzuwandeln und ein vollkommen trockenes, nur geringe Mengen freier (hygroskopisch beschaffener) Phosphorsäure enthaltendes Superphosphat zu gewinnen.

Sehr nahe liegend und von praktischer Wichtigkeit erscheint hier die Frage: was wird geschehen, wenn 1) mehr Schwefelsäure, oder wenn 2) weniger Schwefelsäure mit dreibasisch phosphorsaurem Kalk vermengt wird, als dem oben angegebenen Verhältniß (1 Aeq. Kalkphosphat und 2 Aeq. Schwefelsäure) entspricht?

Die Antwort lautet:

Ein über das berechnete Verhältniß hinausgehender Zusatz von Schwefelsäure wird eine größere Menge freier Phosphorsäure entstehen lassen, als der restirende dreibasische Kalkphosphat in einbasisch phosphorsauren Kalk umzuwandeln vermag. Es wird in solchem Falle ein vielleicht vollständiger aufgeschlossenes, aber freie Phosphorsäure enthaltendes und dadurch leicht feucht werdendes Superphosphat entstehen. Ein zu geringer Schwefelsäurezusatz dagegen wird zur Folge haben, daß weniger freie Phosphorsäure entsteht, als zur Ueberführung des restirenden unlöslichen Kalkphosphates in löslichen einbasisch phosphorsauren Kalk erforderlich ist, es bleibt also eine entsprechende Menge Phosphat unaufgeschlossen. Dieser unaufgeschlossene Rest von dreibasisch phosphorsaurem Kalk wird sich dann allmählich mit einbasisch phosphorsaurem Kalk zu unlöslichem zweibasisch phosphorsaurem Kalk verbinden, woraus eine allmähliche Abnahme („Zurückgehen") des Gehaltes an löslicher Phosphorsäure im Superphosphat resultirt.

Die folgenden Gleichungen (in denen der besseren Uebersicht halber das Wasser nicht mit in Rechnung gebracht ist) stellen diesen Vorgang dar:

1) $6\,Ca_3P_2O_8 + 6\,H_2SO_4 = 2\,H_6P_2O_8 + 6\,CaSO_4 + 4\,Ca_3P_2O_8$.

2) $4\,Ca_3P_2O_8 + 2\,H_6P_2O_8 = 3\,CaH_4P_2O_8 + 3\,Ca_3P_2O_8$.

3) $3\,CaH_4P_2O_8 + 3\,Ca_3P_2O_8 = 6\,Ca_2H_2P_2O_8$.

Theoretisch muß demnach durch Einwirkung von 92·1 Theilen Schwefelsäure von 53·1 Proc. Schwefelsäureanhydrid auf 100 Theile dreibasisch phosphorsauren Kalk das bestaufgeschlossene Superphosphat zu erhalten sein.

Außer dem Kalkphosphat kommen nun in den Rohphosphaten hauptsächlich noch

Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia,
Fluor- und Chlorcalcium,
Eisenoxyd,
Eisen- und Thonerdesilicate

vor, auf welche die Schwefelsäure ebenfalls einwirkt.

Aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, Fluor- und Chlorcalcium entstehen beim Zusammentreffen mit Schwefelsäure nach bekannten Vorgängen die auskrystallisirenden Salze: schwefelsaurer Kalk und schwefelsaure Magnesia, sowie

die gasförmig sich entwickelnden Producte: Kohlensäure, Flußsäure und Salzsäure. Die Schwefelsäure wirkt ferner je nach ihrer größeren oder geringeren Concentration mehr oder minder erheblich lösend auf das im Rohphosphat enthaltene freie Eisenoxyd und auf die im Eisen-Thonerdesilicat (welches letztere auch unter Mitwirkung der freigewordenen Flußsäure aufgeschlossen wird) enthaltenen Basen ein, wodurch schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaure Thonerde entstehen, welche mit dem einbasisch phosphorsauren Kalk sich unter Abscheidung von Gyps in saures Eisen- und Thonerdephosphat umsetzen.

Die beiden letztgenannten Verbindungen üben einen höchst nachtheiligen Einfluß auf die Haltbarkeit des Superphosphates aus, indem sie die (in eisen- und thonerdereichen Phosphaten gar nicht zu verhindernde) Bildung eines unlöslichen, aus Eisenoxyd, Kalk, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlages (dessen nähere Zusammensetzung noch nicht genauer festgestellt, scheinbar aber sehr wechselnd ist) im Superphosphat bewirken.

Ein hoher Wärmegrad der Superphosphatmischung sowie starkes Austrocknen der Masse sind der Entstehung dieses Niederschlages besonders günstig.

Um nun eine solche Abscheidung unlöslicher Phosphorsäure, ein sogenanntes „Zurückgehen“ der löslichen Phosphorsäure, möglichst zu beschränken, pflegt man die eisenhaltigen Phosphate, damit das Eisenoxyd möglichst intact bleibe, mit etwas dünnerer Säure aufzuschließen, ferner den frischen noch heißen Superphosphatbrei durch Ausbreiten auf dem Boden möglichst schnell abzukühlen. Doch nur unvollständig erreicht man damit den beabsichtigten Zweck; die dünnere Schwefelsäure wirkt nicht nur weniger kräftig auf das Eisenoxyd, sondern auch schwächer auf das Kalkphosphat, so daß ein größerer Rückstand von unaufgeschlossenem Material hinterbleibt; auch wirkt eine schnellere Abkühlung der Mischung wohl der sofortigen Bildung größerer Mengen zurückgegangener Phosphorsäure entgegen, sie vermag aber nicht eine während der Aufbewahrung des Superphosphates sich allmählich vollziehende weitere Bildung jenes unlöslichen Phosphates zu verhindern.

Zur Erzielung eines trockenen, möglichst vollständig aufgeschlossenen Superphosphates ist es von größter Wichtigkeit, die für jeden speciellen Fall geeignetste Concentration und Menge der Schwefelsäure in Anwendung zu bringen.

Liegt eine vollständige Analyse des betreffenden Phosphates vor, so läßt sich auf Grund obiger theoretischer Ausführungen aus dem procentischen Gehalt des Phosphates an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk (resp. Magnesia), Fluor- und Chlorcalcium nicht nur die theoretisch erforderliche Menge von Schwefelsäure, sondern auch die zur Krystallisation der schwefelsauren und phosphorsauren Salze nöthige Menge von Wasser durch einfache stöchiometrische Rechnung finden. Angenommen, ein Phosphat enthalte

60 Proc. dreibasisch phosphorsauren Kalk und
10 „ Kalk in Form von kohlensaurem Kalk, Fluorcalcium und Chlorcalcium,

so sind auf 100 Theile des Phosphates erforderlich:

84·4 Theile Schwefelsäure von 60·4 Proc. Schwefelsäureanhydrid, wie die folgenden der Gleichung 2) auf S. 45 entsprechenden Verhältnisse es ergeben:

$Ca_3P_2O_8 : 2SO_3$
310 : 160 = 60 : 31·0 Schwefelsäureanhydrid,
$Ca_3P_2O_8 : 7H_2O$
310 : 126 = 60 : 24·4 Wasser,
ferner
$CaO : SO_3$
40 : 80 = 10 : 20·0 Schwefelsäureanhydrid,
$CaO : 2H_2O$
40 : 36 = 10 : 9·0 Wasser,
in Summa (31 + 20 =) 51 Theile Schwefelsäureanhydrid
und (24·4 + 9·0 =) 33·4 „ Wasser
= 84·4 Theile Schwefelsäure von 60·4 Proc. Schwefelsäureanhydrid.

In der Praxis aber weicht man von der theoretisch festgestellten Concentration und Menge der Säure in den meisten Fällen erheblich ab und zwar in richtiger Erwägung der folgenden Momente:

1) Je nachdem ein schwerer oder leichter aufschließbares, ein feiner oder weniger fein gepulvertes, ein reines oder weniger reines Phosphat vorliegt, ist der Aufschließungsproceß bald durch eine concentrirtere (bis zu 60 Proc. Schwefelsäureanhydrid enthaltende), bald durch eine verdünntere (bis auf 38 Proc. Schwefelsäureanhydrid herabgehende) Schwefelsäure zu bewirken.

2) Die Anwendung verdünnterer Säure ermöglicht eine gleichmäßigere Mischung und bewirkt eine langsamere Erstarrung und Erhärtung der Masse. Eine möglichst vollkommene Mischung des Phosphates mit der Säure ist aber unter allen Umständen günstig, auch die langsame Erhärtung der Mischung kann nur förderlich sein, denn je länger die Beweglichkeit der Säuremolecüle eine ungehinderte ist und je länger die letzteren offenen Zutritt zu dem unaufgeschlossenen und noch nicht mit Gyps umhüllten Phosphat haben, um so vollständiger muß auch der Aufschließungsproceß sich vollziehen. Eine sehr concentrirte Säure veranlaßt leicht Klumpenbildung, ungleichmäßige Vertheilung der Säure, in Folge dessen an der einen Stelle der Mischung ein Ueberschuß (dadurch Uebersäuerung), an der anderen ein Mangel an Säure (also unvollständige Aufschließung) entsteht.

3) Die verdünntere Säure löst weniger Eisenoxyd und Thonerde als die concentrirtere, in Folge dessen die Gefahr der Bildung „zurückgegangener" Phosphorsäure (in eisen- und thonerdereichen Superphosphaten) verringert wird.

4) Die verdünntere Säure verlangsamt in Folge ihrer weniger energischen Wirkung den Aufschließungsproceß, so daß der zweite Abschnitt dieses Processes, die Vereinigung der freien Phosphorsäure mit dreibasisch phosphorsaurem Kalk zu einbasischem Kalkphosphat unter Umständen erst dann beginnt, wenn die Masse sich so weit wieder abgekühlt hat, daß die zur Unterstützung dieses Processes erforderliche Wärme fehlt und das noch aufzuschließende Kalkphosphat sich bereits so

sehr mit krystallisirtem Gyps überzogen hat, daß die freie Säure nicht mehr auf dasselbe einwirken kann und in Folge davon ein schlecht aufgeschlossenes Superphosphat entsteht.

5) Concentrirtere Säure beschleunigt den Aufschließungsproceß. Wird aber durch Anwendung von leicht aufschließbarem Material und sehr concentrirter Säure der Umsetzungsproceß so sehr beschleunigt, daß die Bildung von einbasisch phosphorsaurem Kalk schon bei der anfänglich sehr hohen Temperatur der Mischung vor sich geht, so ist Gefahr vorhanden, daß ein Theil der letztgenannten Verbindung sich in freie Phosphorsäure und unlösliches Kalkphosphat zersetzt.

6) Verdünntere Schwefelsäure bewirkt beim Vermischen mit Phosphat eine geringere Temperatursteigerung als die concentrirtere. Hierdurch wird einerseits die Gefahr des „Zurückgehens“ der aus eisenhaltigen Phosphaten löslich gewordenen Phosphorsäure vorgebeugt, andererseits der Aufschließungsproceß entweder in günstiger oder in ungünstiger Weise, je nachdem das Material schwerer oder leichter aufschließbar ist (s. o.), verzögert.

7) Wird mit der zugefügten Schwefelsäure eine größere Wassermenge in die Mischung gebracht, als die auskrystallisirenden Salze sie zu binden vermögen, und der Ueberschuß aus der erhitzten Masse verdampfen kann, so ist ein Trocknen des Superphosphates nothwendig. Die zu diesem Zwecke meist erforderliche Anwendung von Wärme kann leicht eine Zersetzung der löslichen Phosphorsäureverbindungen und damit ein „Zurückgehen“ der löslichen Phosphorsäure verursachen.

8) Ein größerer Säurezusatz, als der theoretisch erforderlichen Menge entspricht, wird in vielen Fällen zur Erzielung eines gut aufgeschlossenen Superphosphates und zwar um so mehr angezeigt sein, je weniger eine gleichmäßige Mischung von Säure und Phosphat zu ermöglichen ist. Als N a c h t h e i l e einer Uebersäuerung macht sich nicht nur der Mehrverbrauch an Schwefelsäure, sondern auch die wasseranziehende Eigenschaft der freien Säure und ihre ätzende Wirkung auf die Emballage (Säcke) geltend.

Je nach der Natur, der Vorbereitung (Pulverung), der Zusammensetzung des Rohphosphates und dem in Anwendung zu bringenden Aufschließungsverfahren wird man bald eine verdünntere, bald eine concentrirtere Säure, bald eine größere, bald eine geringere Menge derselben zum Aufschließen verwenden müssen, um bei rentabelstem Betriebe ein Superphosphat von größtmöglichem Gehalt an löslicher Phosphorsäure, von physikalisch günstigster Beschaffenheit und genügender Haltbarkeit zu erzielen.

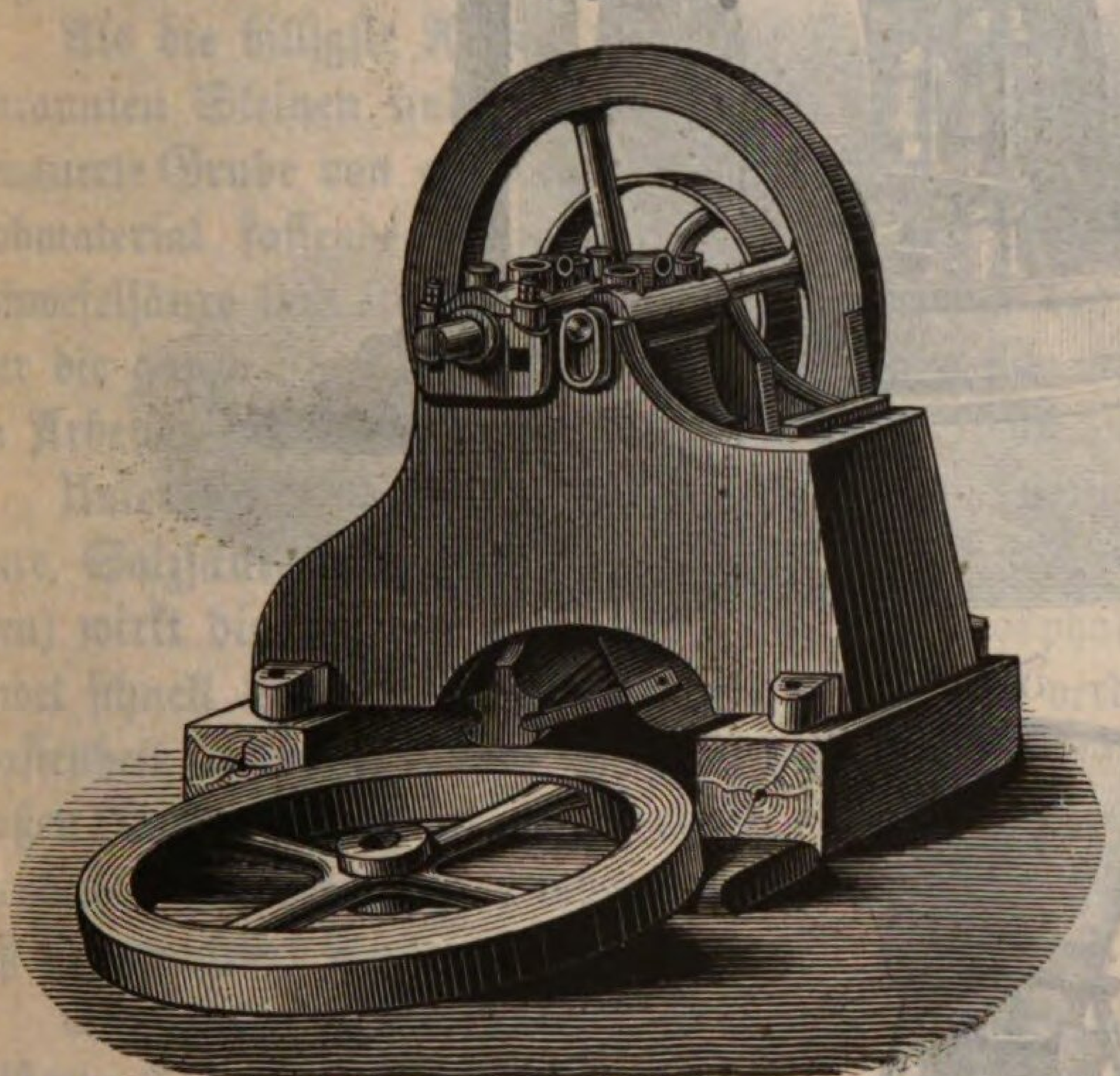
Daß die für jedes specielle Rohphosphat geeignetste Concentration und Menge der Schwefelsäure durch eine R e c h n u n g, sei sie auch noch so complicirt, nicht endgültig festgestellt werden kann, ist einleuchtend. Die aus der chemischen Zusammensetzung des Rohphosphates berechnete Säuremenge bietet nur die Grundlage zu einer genaueren Feststellung derselben auf e m p i r i s c h e m W e g e. Kleinere in Porcellanschalen gebrachte Portionen Phosphatmehl von etwa 1 Kg versetzt man mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure, bestimmt in den erhaltenen Producten die in Wasser lösliche Phosphorsäure, findet durch Rechnung das unaufgeschlossen gebliebene Phosphat und gelangt auf diesem Wege zur Kenntniß des richtigsten Verhältnisses zwischen Rohphosphat und Säure.

2. Der technische Theil der Superphosphatfabrikation *).

a. Die Zerkleinerung der Rohphosphate.

Eine der wesentlichsten Vorbedingungen zur Erzielung eines gut aufgeschlossenen Superphosphates ist die weitgehendste Zerkleinerung des Rohmaterials, vor Allem der steinartig beschaffenen Mineralphosphate.

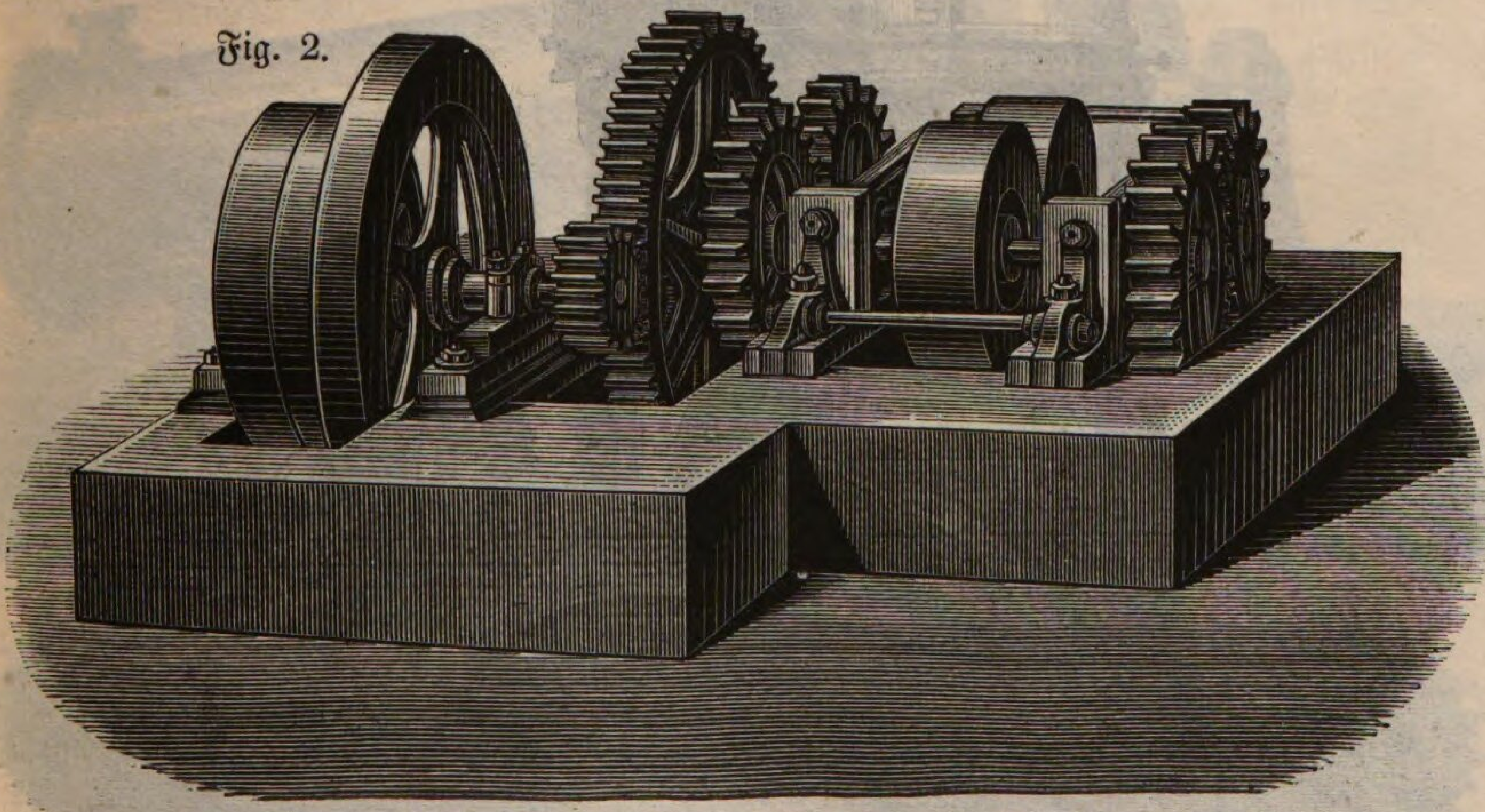
Fig. 1.



Für die letzteren kommen zunächst die einer hohen Kraftleistung fähigen Steinbrechmaschinen, Fig. 1, in Anwendung, welche die größeren Stücke des Minerals bis zur Nußgröße oder noch etwas weiter zerkleinern, worauf die Grobkornwalze, Fig. 2, sie in Erbsengröße verwandelt und zum Feinmahlen auf der Trottmühle, Fig. 3 (a. f. S.), oder der Phosphoritmühle, Fig. 4 (a. f. S.), vorbereitet.

Die Construction der hier abgebildeten Zerkleinerungsmaschinen ist eine so einfache und aus den Zeichnungen sofort verständliche, daß eine nähere Beschreibung derselben wohl als überflüssig erscheint.

Fig. 2.



*) Die in diesem Abschnitte vorkommenden Abbildungen verdankt der Verf. der Güte des Herrn Jos. Pallenberg, Maschinenfabr. in Mannheim.

Fig. 3.

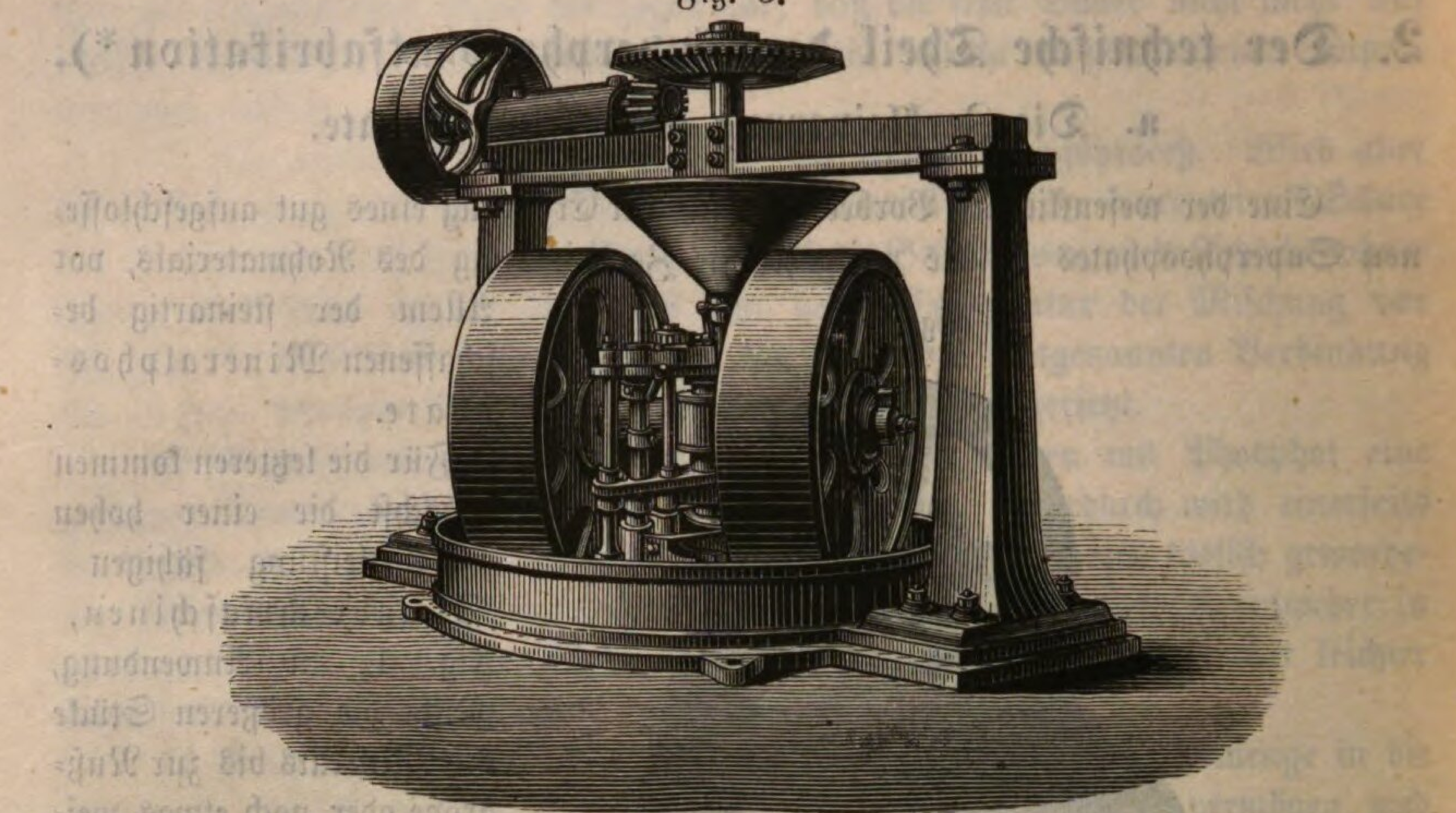


Fig. 4.



b. Das Aufschließen der Phosphate.

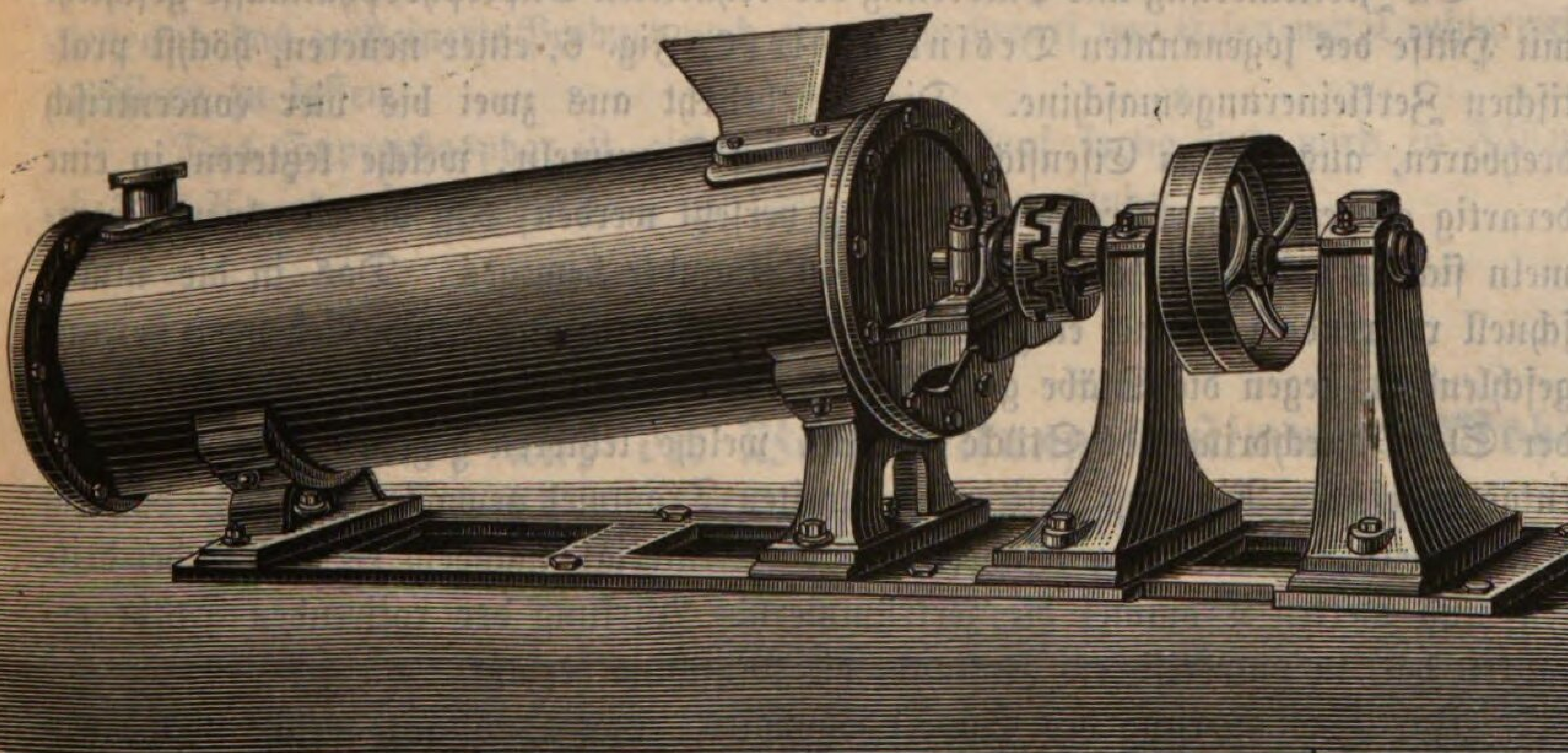
Die Vermischung der Rohphosphate mit Schwefelsäure, das sogenannte „Aufschließen“, wird in gemauerten Gruben, in hölzernen, mit Blei ausgelegten Kästen, oder — und zwar jetzt am häufigsten — in sogenannten Mischmaschinen vorgenommen.

Als die billigste Anlage empfiehlt A. Rümpler*) eine kreisrunde, aus gut gebrannten Steinen und mit gewöhnlichem Kalkmörtel einen halben Stein stark gemauerte Grube von ca. 3 m Durchmesser und $1/2$ m Tiefe. In diese ca. 1500 Kg Rohmaterial fassende Grube bringt man die zum Aufschließen nöthige Menge Schwefelsäure und streut die entsprechende Menge des gepulverten Rohphosphates über die ganze Oberfläche der Säure möglichst rasch und gleichmäßig hin, während ein Arbeiter mit einer sogenannten Kalkschlägerhacke kräftig umrührt.

Unter starker Erhitzung, Verdampfung von Wasser, Entwickelung von Kohlensäure, Salzsäure (auch Flußsäure und Joddämpfen beim Aufschließen von Phosphoriten) wirkt die Schwefelsäure sofort auf das Phosphat ein, der entstandene Gyps bindet schnell Wasser, so daß die Masse sich bald verdickt und eine krümliche Beschaffenheit annimmt. Man wirft sie dann so heiß als möglich aus und läßt sie in großen Haufen liegen, bis nach wenigen Tagen in Folge der durch die auskrystallisirenden Salze bewirkten Bindung von Wasser die Masse sich soweit erhärtet hat, daß sie gepulvert werden kann.

Anstatt der ausgemauerten Gruben oder Bleibehälter sind jetzt in den meisten größeren Fabriken die Mischmaschinen, Fig. 5, in Gebrauch.

Fig. 5.



Diese Maschine besteht aus einem schräg liegenden, mit Blei ausgelegten Cylinder, in welchem sich eine mit Flügeln versehene Achse dreht. In die obere trichterförmige Oeffnung des Cylinders wird mit Hülfe eines sogenannten Distri-

*) A. Rümpler, Käufliche Düngstoffe.

butors continuirlich Phosphoritmehl und Schwefelsäure in geeignetem Verhältniß gebracht, während aus der unteren Oeffnung die fertige Mischung in Form eines dünnen Breies abfließt, in zum Transporte geeigneten Behältern aufgefangen und zu weiterer Behandlung (zunächst Auswerfen und Erhärtenlassen) abgeführt wird.

Es ist klar, daß durch Anwendung dieser einen continuirlichen Betrieb ermöglichenden Maschine weit größere Massen von Phosphat in der Zeiteinheit aufgeschlossen werden können, als dies bei jeder anderen Einrichtung möglich ist. Die Beschickung der Maschine mit Phosphat und Säure in beliebigem und genau festzustellendem gegenseitigen Verhältniß läßt sich durch die leichte Regulirbarkeit des Distributors und die dabei vorzunehmende Controle in befriedigender Weise ermöglichen, auch ist die durch den Apparat zu bewirkende Mischung eine so vollständige, daß sie der durch Handarbeit auszuführenden in keiner Weise nachsteht.

Bezüglich der Gesundheit der in der Fabrik beschäftigten Arbeiter bietet der Gebrauch der Mischmaschinen noch den wesentlichen Vortheil, daß die beim Zusammentreffen von chlor- und fluorhaltigen Phosphaten mit Säuren größtentheils schon im Mischcylinder sich entwickelnden höchst lästigen und gesundheitsgefährlichen Dämpfe von Salzsäure und Flußsäure durch einen mit dem Cylinder in Verbindung gesetzten sogenannten Exhaustor fortgesogen und aus dem Fabrikraum entfernt werden können. Um die aus der abfließenden Mischung noch freiwerdenden Dämpfe für die nächste Umgebung unschädlich zu machen, hat man für starke Zugluft im Fabrikraume zu sorgen.

c. Die Pulverung des Superphosphates.

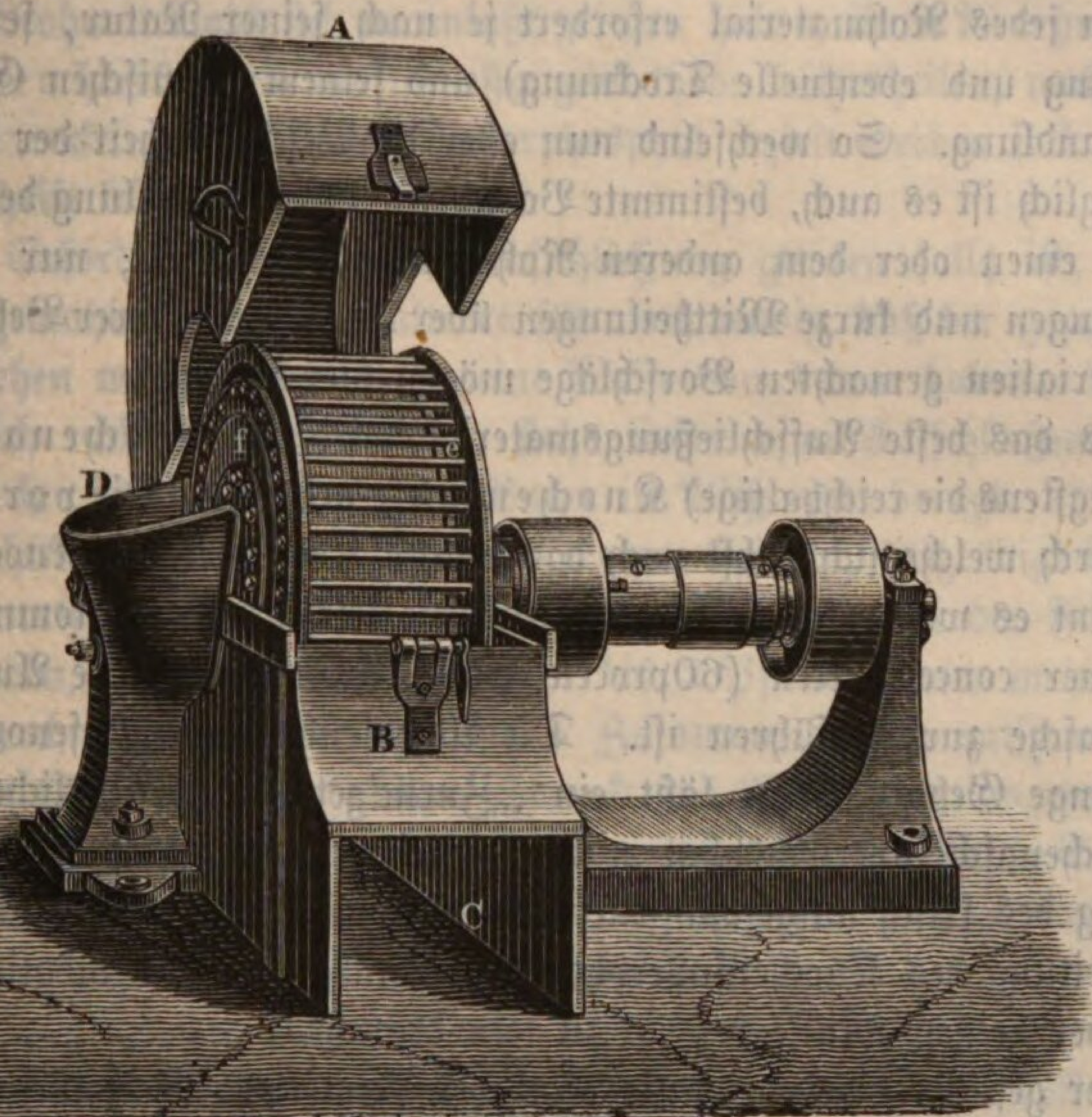
Die Zerkleinerung und Pulverung der erhärteten Superphosphatmasse geschieht mit Hülfe des sogenannten **Desintegrators**, Fig. 6, einer neueren, höchst praktischen Zerkleinerungsmaschine. Dieselbe besteht aus zwei bis vier concentrisch drehbaren, aus starken Eisenstäben gebildeten Trommeln, welche letzteren in eine derartig concentrisch rotirende Bewegung versetzt werden, daß die einzelnen Trommeln sich in entgegengesetzter Richtung zu einander bewegen. Das in die innere schnell rotirende Trommel eingeschüttete Material wird mit großer Vehemenz herumgeschleudert, gegen die Stäbe geworfen, wodurch es in kleinere, die Zwischenräume der Stäbe durchdringende Stücke zerfällt, welche letzteren gegen die Stäbe der in entgegengesetzter Richtung rotirenden zweiten Trommel geworfen werden, dadurch eine weitere Zerkleinerung erfahren, bis das Material, nachdem es auch in der dritten und vierten Trommel die zertrümmernde Wirkung der rotirenden Stäbe erfahren hat, in pulverisirtem Zustande die Maschine verläßt.

Zur Zerkleinerung des Superphosphates, einer Substanz, welche noch einen gewissen Feuchtigkeitsgrad besitzt, und in jeder anderen Zerkleinerungsmaschine schmieren oder sich zu Kuchen ballen würde, ist der Desintegrator von ganz außerordentlichem Werth, indem, wie oben ausgeführt, bei dieser Maschine die Zerkleinerung dadurch bewirkt wird, daß das *freischwebende* Material einer großen Anzahl starker Schläge ausgesetzt wird, wobei natürlich die gröberen Stücke in Folge der ihnen innewohnenden größeren Centrifugalkraft auch die stärkeren Schläge

erhalten. Durch die Weite, welche man den Stabzwischenräumen giebt, und durch die Geschwindigkeit der Drehung läßt sich der Grad der Pulverung nach Belieben reguliren.

Zum Zweck der Zerkleinerung des Superphosphates, namentlich des noch etwas feucht gebliebenen, pflegt man den Desintegrator mit geringer Kraft arbei-

Fig. 6.



ten und das zerkleinerte Product noch einen Durchwurf von Eisen mit Drahtgewebe passiren zu lassen.

Das Superphosphat ist alsdann zum Verkauf fertig und wird in Fässern à 100 Kg oder in Säcken*) à 50 oder 100 Kg versendet.

3. Specielle, auf die Verarbeitung bestimmter Rohphosphate sich beziehende Fabrikationsmethoden.

So sehr nun auch die Superphosphatdarstellung als eine höchst einfache Manipulation erscheint, und sie, soweit es sich um die bloße mechanische Vermengung des feingepulverten Phosphates mit Säure und darauf folgende Pulverung der hartgewordenen Mischung handelt, es auch in der That ist, so erfordert sie doch, wie man bereits aus den früheren theoretischen Erörterungen erkannt haben

*) In der Fabrik von G. C. Zimmer in Mannheim werden diese Säcke durch Imprägniren mit einem nicht bekannt gegebenen Stoff haltbarer gemacht.

wird, eine sehr sorgfältige Vorarbeit und Calculation bezüglich der Feststellung des Verhältnisses zwischen Säure, Wasser und Phosphat, eine aufmerksame Leitung der mechanischen Vorgänge und eine beständige chemische Ueberwachung des ganzen Betriebes, wenn anders der Fabrikant den derzeit sehr harten Forderungen der Concurrenz und der durch Vermittelung der Versuchsstationen von den Consumenten ausgeübten strengen Controle Rechnung tragen will.

Ein jedes Rohmaterial erfordert je nach seiner Natur, seiner Vorbereitung (Pulverung und eventuelle Trocknung) und seinem chemischen Gehalt eine besondere Behandlung. So wechselnd nun aber die Beschaffenheit der Rohphosphate ist, so unmöglich ist es auch, bestimmte Vorschriften zur Herstellung der Superphosphate aus dem einen oder dem anderen Rohmaterial zu geben; nur einige allgemeine Bemerkungen und kurze Mittheilungen über die zu besonderer Behandlung einzelner Rohmaterialien gemachten Vorschläge mögen hier folgen.

Als das beste Aufschließungsmaterial wird die Knochenasche und darnach die (wenigstens die reichhaltige) Knochenkohle geschätzt. Die poröse Beschaffenheit, durch welche sich selbst noch das feinste Körnchen der Knochenasche auszeichnet, scheint es wesentlich zu sein, worauf die leichte und vollkommene, die Anwendung einer concentrirten (60procentigen) Säure gestattende Aufschließbarkeit der Knochenasche zurückzuführen ist. Die Abwesenheit von Eisenoxyd, oder der nur sehr geringe Gehalt daran, läßt ein „Zurückgehen" der löslichen Phosphorsäure im Knochenaschesuperphosphat nicht befürchten und macht eine selbst starke Erwärmung des frisch aufgeschlossenen Phosphates minder gefährlich, so daß man bei der Bereitung des Knochensuperphosphates nicht für ein möglichst schnelles Auswerfen der heißen Masse besorgt zu sein braucht.

Der gefällte phosphorsaure Kalk der Leim- und Gelatinefabriken bietet ebenfalls ein sehr brauchbares Aufschließungsmaterial. Klagen, daß der Leimkalk kein gut trocknendes Superphosphat liefere, wie sie öfter laut geworden sind, werden vermuthlich auf der mitunter in erheblichem Grade vorkommenden Verunreinigung des Leimkalks mit Chlorcalcium beruhen.

Für die Darstellung hochprocentiger Superphosphate sind nächst den Knochenphosphaten die Guanophosphate, unter denen hauptsächlich der Baker- und der Mejillones-Guano in Betracht kommen, von ganz besonderem Werth; sie bieten ein leicht aufschließbares Material und liefern ein vollkommen haltbares Superphosphat.

Bezüglich der Verarbeitung des Mejillones-Guano wird häufig Klage geführt und behauptet, daß es kaum möglich sei, dies Material zu einem trockenen, pulverigen Superphosphat zu verarbeiten und wird der Grund dafür in dem Magnesiagehalt des Mejillones-Guano gesucht.

Der Mejillones-Guano enthält nach der Untersuchung von Fresenius (S. 20) im getrockneten Zustande 18 Proc. zweibasisch phosphorsaure Magnesia und ist dieser Gehalt bei Berechnung der für die Aufschließung des Mejillones-Guano nothwendigen Säure (auf 1 Aeq. zweibasisch phosphorsaure Magnesia ist natürlich nur 1 Aeq. Schwefelsäure erforderlich), sowie bei der Wahl der Concentration der Säure zu berücksichtigen; ob und in welcher Weise aber die aus dem zweibasischen Magnesiaphosphat entstehenden Verbindungen die Herstellung eines

trockenen Superphosphates erschweren, ist noch nicht nachgewiesen worden. Die Thatsache, daß trockene, feinpulverige und ganz vorzüglich aufgeschlossene Mejillones-Guano-Superphosphate im Handel vorkommen, wie der Verfasser mehrfach zu constatiren Gelegenheit gehabt hat, widerlegt jedenfalls die Behauptung, daß es unmöglich sei, eine untadelhafte Waare aus genanntem Phosphat herzustellen. Es sind aber die erwähnten Klagen so vielerseits laut geworden, daß die Importeure des in Rede stehenden Rohmaterials sich veranlaßt gesehen haben, ihren Abnehmern eine von Dr. O. Pieper herrührende Aufschließungsmethode mitzutheilen, nach welcher am leichtesten ein trockenes Mejillones-Superphosphat erzielt werden soll.

Diese Vorschrift lautet wörtlich*):

„Das erste Erforderniß, wenn die Aufschließung glücken soll, ist, daß der Rohguano fein gemahlen ist. Ich halte es für nothwendig, daß der ganze Guano durch ein Sieb gehen muß, dessen Löcher eine Weite von 1 mm haben. Wer eine so feine Waare sich nicht beschaffen kann, stehe lieber vom Aufschließen ab, als daß er durch schlechte Versuche eine gute Waare in Mißcredit bringt.

„Zum Aufschließen habe ich ausschließlich die gewöhnliche, 50grädige Schwefelsäure, die sogenannte Kammersäure, angewendet. Ich habe bei der Fabrikation im Großen gefunden, daß es vortheilhaft ist, 1 bis 2 Pfund Säure mehr zu nehmen, als der Berechnung aus der chemischen Zusammensetzung entspricht. Bei dem gleichmäßigen Gehalt der Rohwaare schwankt die Menge der anzuwendenden Schwefelsäure innerhalb enger Grenzen, zwischen 80 bis 85 Pfund Säure auf 100 Pfund Guano. Uebrigens kann ich constatiren, daß der Guano für 1 Pfund Säure mehr oder weniger durchaus nicht empfindlich ist.

„Die ganze abgewogene Schwefelsäure wird in die Grube gegossen und die Hälfte des Guanos aus Säcken oder Körben zugeschüttet. Die Masse, welche flüssig und siedend heiß ist, wird tüchtig durchgerührt und innig gemischt. In kürzester Zeit ist die Mischung vollendet. Darauf wird die zweite Hälfte unter ununterbrochenem Durchrühren durch Ueberstreuen mit der Schaufel bis auf etwa $^1/_{10}$ von dem ganzen Quantum eingetragen. Es wird zweckmäßig sein, in dieser Periode das Eintragen zwei- bis dreimal auf kurze Zeit zu unterbrechen, damit die Arbeiter Zeit haben, das Eingetragene, so lange noch die Masse halb flüssig ist, durchzurühren. — Erst wenn $^3/_4$ des ganzen Guano eingetragen sind, beginnt die Masse zähe zu werden und das Umarbeiten wird schwierig. Man vermeide in dieser Periode ein unnützes Drücken und Kneten der Masse, da das Mischen dadurch nicht gründlicher, die Schwierigkeit des Umarbeitens aber durch die wachsende Zähigkeit vergrößert wird. Bei einigermaßen vorsichtigem Arbeiten mit nicht zu schweren, durchlässigen, harkenähnlichen Geräthen erhält man, nachdem alles bis auf $^1/_{10}$ gemischt ist, eine lockere heiße Masse. Diese wird möglichst geebnet, mit dem zurückgelassenen $^1/_{10}$ Guano überstreut und der Haufen dann 5 bis 10 Minuten sich selbst überlassen. Während der Ruhezeit findet in dem aufgeschlossenen Guano eine energische Thätigkeit statt, die Temperatur steigt bis über 80° C. sowohl in Folge der fortschreitenden chemischen Zersetzung, als auch der schnell vor sich gehenden Gypsbildung. Durch die dünne Guanodecke brechen an vielen Stellen Salz-

*) Landw. Centralbl. 1873 I, 371.

säure- und Wasserdämpfe hervor. Darauf wird der dampfende Haufen so lange umgeschaufelt, als noch roher, von der Säure nicht angegriffener Guano wahrnehmbar ist. Bei dem geringen Quantum von Guano, welches übergestreut ist, genügt erfahrungsmäßig ein zweimaliges oder höchstens dreimaliges Umschaufeln.

„Das Superphosphat ist in diesem Stadium pulverig und fast knollenfrei.

„Ueber die weitere Behandlung des Superphosphates lassen sich allgemein zutreffende Vorschriften nicht mehr geben, da die besonderen Verhältnisse und Einrichtungen jeder Fabrik in Betracht gezogen werden müssen.

„Es ist durchaus empfehlenswerth, das noch warme Superphosphat, wenn es aus der Grube kommt, gleich durch ein nicht zu feines Sieb werfen zu lassen, und die größeren Knollen mit einem Besen oder dem Rücken einer Schaufel zu zerdrücken. Es hat dieses vor dem Absieben des abgekühlten Superphosphates den wesentlichen Vortheil, daß nicht nur das Zerkleinern leichter vor sich geht und das Fabrikat gleichmäßiger gemischt wird, sondern auch, daß bei dem Absieben der heißen Masse und durch die poröse Lagerung ein vermehrter Wasserverlust stattfindet. Auf alle Fälle genügt ein einmaliges Absieben und das ganze Quantum geht leicht ohne Rückstand durch das Sieb."

Worauf der Vortheil eines allmähligen Zusatzes des Rohphosphates zur Schwefelsäure beruhen kann, ist von Pieper nicht dargelegt worden. Es dürfte die folgende Erwägung vielleicht einige Aufklärung über diesen Punkt geben:

Die Phosphate des Mejillones-Guano sind außerordentlich leicht zersetzbar; in Folge dessen verläuft (besonders bei Anwendung einer etwas concentrirteren Säure) der Aufschließungsproceß sehr schnell und unter so bedeutender Wärmeentwickelung, daß ein Theil des eben entstandenen einbasisch phosphorsauren Kalkes sich unter Abscheidung unlöslichen Kalkphosphates und Bildung freier Phosphorsäure zersetzen kann. Eine solche Zersetzung kann durch einen Ueberschuß von Schwefelsäure vermieden werden. Stark übersäuertes Superphosphat aber ist feucht und schmierig.

Wendet man nun eine mäßig concentrirte Säure (von 50 Proc.) an und fügt zu derselben zunächst nur die Hälfte des Phosphates, so wird einerseits eine nicht so hohe Temperatur erzeugt, andererseits kann bei dem großen Ueberschuß von Schwefelsäure nur freie Phosphorsäure, welcher die Hitze nicht schadet, gebildet werden. Wird dann ein weiterer Theil des Phosphates zugesetzt, so hat einerseits schon eine geringe Abkühlung der Masse stattgefunden, andererseits bleibt immer noch freie Säure genug in der Masse, um die Abscheidung unlöslichen Kalkphosphates zu verhüten. Erst durch den nach Verlauf einiger Zeit zugefügten Rest des Phosphates wird die letzte freie Säure in einbasisch phosphorsauren Kalk verwandelt; dann aber ist die Temperatur schon so weit gesunken, daß die Gefahr einer Zersetzung des löslichen Kalkphosphates nicht mehr vorhanden ist, man erhält ein vollkommen aufgeschlossenes und nicht übersäuertes Superphosphat.

Das Princip der Pieper'schen Methode besteht hiernach in der Darstellung eines übersäuerten Superphosphates und Sättigung der freien Säure in der etwas gekühlten Mischung durch weiteren Zusatz unaufgeschlossenen Phosphates.

Ein für den Großbetrieb jedenfalls sehr in Betracht kommender Nachtheil

dieser Methode besteht darin, daß sie den Gebrauch einer Mischmaschine nicht gestattet. —

Die größten Schwierigkeiten haben von allen Phosphaten die eisenreichen Rohphosphate, unter denen hauptsächlich die Lahnphosphorite in Betracht kommen, den Fabrikanten gemacht. Wendet man zum Aufschließen dieser Phosphate eine sehr concentrirte Säure an, so wird zu viel Eisenoxyd und Thonerde gelöst und die Temperatur zu sehr gesteigert, es bildet sich viel „zurückgegangene" Phosphorsäure (s. o.); wendet man dagegen eine sehr verdünnte Säure an, so wird zwar wenig vom Eisenoxyd und der Thonerde gelöst, es bildet sich wenig „zurückgegangene" Phosphorsäure, aber die Aufschließung des Kalkphosphates wird alsdann nicht in genügendem Maße erreicht. Durch directe Versuche ist die für eine specielle Phosphoritsorte zweckmäßigste Concentration und Menge der Schwefelsäure festzustellen.

Möglichste Feinheit des Phosphoritmehls und möglichst schnelles Auswerfen der frischen heißen Mischung (in Schichten von 5 bis 10 cm Höhe) sind Haupterfordernisse zur Erzielung eines gut aufgeschlossenen Phosphoritsuperphosphates.

A. Rümpler*) empfiehlt, um das „Zurückgehen" der löslichen Phosphorsäure in den Phosphoritsuperphosphaten gänzlich zu vermeiden, in der Weise ein Superphosphat herzustellen, daß man die zum Aufschließen von 1000 Kg Phosphorit und 500 Kg Knochenkohle (oder eines ähnlichen leicht aufschließbaren Rohphosphates) erforderliche Menge Schwefelsäure in Pfannen von Gußeisen oder Blei bis nahe zum Sieden erhitzt, dann in die Mischgrube fließen läßt, das Phosphoritmehl hineinrührt, und, nachdem die heftigste Reaction vorüber ist, auch die 500 Kg Knochenkohle hinzumischt. Das Superphosphat soll sich nach dem Hinzumischen von Knochenkohle rasch erhärten und durchaus haltbar sein. Rümpler bezweckt bei dieser Methode, durch die auf das Phosphorit wirkende überschüssige heiße Säure nicht nur sämmtliches Kalkphosphat aufzuschließen, sondern auch die ganze Menge des in der Säure löslichen Eisenoxyds und der Thonerde zu lösen und darnach die freie Säure dieser Mischung bei mäßiger Temperatur (um eine Zersetzung des sauren Eisen- und Thonerdephosphates zu verhüten) durch ein leicht aufschließbares Phosphat zu sättigen.

So richtig die Theorie dieses Verfahrens auch erscheinen mag — in der Praxis soll die Rümpler'sche Methode, selbst von ihren technischen Mängeln abgesehen, sich nicht bewährt haben.

Zur Darstellung sehr hochgradiger und haltbarer Superphosphate aus Lahnphosphoriten ist der Firma H. & E. Albert in Biebrich a. R. ein Verfahren patentirt worden, nach welchem die rohen Phosphate mit kalter, sehr verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, die Phosphorsäurelösung unter Anwendung von Wärme concentrirt und schließlich durch Torf aufgesogen wird. Die ausgelaugten Rückstände kommen als phosphathaltiger Düngergyps in den Handel.

---

*) A. Rümpler, Die käuflichen Düngstoffe S. 73.

Zusammensetzung und Eigenschaften der Superphosphate.

Die Superphosphate des Handels enthalten *wesentlich* die folgenden Bestandtheile:

In Wasser leicht löslich.	Wasser (Feuchtigkeit), krystallisirten, einbasisch phosphorsauren Kalk ($CaH_4P_2O_8 + H_2O$), freie Phosphorsäure, Eisen- und Thonerdephosphat, krystallisirte schwefelsaure Magnesia,
In Wasser schwer löslich oder unlöslich.	krystallisirten, zweibasisch phosphorsauren Kalk, ($Ca_2H_2P_2O_8 + 4H_2O$) oder ($CaHPO_4 + 2H_2O$), Eisen-Thonerde-Kalkphosphat (sogenannte zurückgegangene Phosphorsäure), Eisenoxyd, unaufgeschlossenes Phosphat, krystallisirten schwefelsauren Kalk, Kieselsäure und Silicate.

Selbstverständlich variirt das Mengenverhältniß dieser Bestandtheile je nach dem Gehalt des verarbeiteten Rohphosphates, je nach der Menge der zum Aufschließen verwendeten Schwefelsäure und der Art des zur Anwendung gekommenen Fabrikationsverfahrens sehr erheblich.

Der Gehalt der Superphosphate an „*in Wasser löslicher Phosphorsäure*", womit man im Superphosphathandel das Phosphorsäureanhydrit der gesammten in den wässerigen Superphosphatauszug übergehenden Phosphorsäureverbindungen bezeichnet, geht in den *geringsthaltigen* Lahnphosphoritsuperphosphaten, wie sie allerdings nur von *einzelnen* rheinischen Fabrikanten in den Handel gebracht werden, auf 4 Proc. herab und steigt in den hochgradigen (aus Guano- und Knochenphosphaten bereiteten) Superphosphaten bis zu 22 Proc.

Der Gehalt an unaufgeschlossener Phosphorsäure beträgt in den aus Knochen- und Guanophosphaten bereiteten Superphosphaten meist noch nicht 1 Proc., in gut aufgeschlossenen Phosphoritsuperphosphaten 1 bis 2 Proc. An „zurückgegangener" Phosphorsäure pflegen die letzteren 2 bis 5 Proc. zu enthalten.

Freie Phosphorsäure findet sich in geringer Menge fast in allen Superphosphaten, weil in der Regel ein *Ueberschuß* von Schwefelsäure zum Aufschließen verwendet wird.

Lösliche Eisen- und Thonerdephosphate kommen in Knochen- und Guanosuperphosphaten entweder gar nicht, oder nur in sehr geringer Menge vor. In den Phosphoritsuperphosphaten finden sie sich in um so größerer Menge, je stärkere Säure zum Aufschließen verwendet wurde.

Zweibasisch phosphorsaurer Kalk und unlösliches Eisen-Thonerde-Kalkphosphat findet sich nur da in erheblicher Menge, wo Veranlassung zur Bildung

sogenannter zurückgegangener Phosphorsäure (Anwendung eines zu geringen Säurequantums, Eisengehalt des Rohphosphates, zu starke Erhitzung der aufgeschlossenen, namentlich der eisen- und thonerdehaltigen Masse u. s. w.) gegeben war.

Ein gut beschaffenes Superphosphat stellt äußerlich eine gleichmäßig pulverige, nicht mit härteren Knollen untermischte, trockene oder etwas feucht anzufühlende, beim Zerreiben zwischen den Fingern jedoch nicht schmierende Substanz dar, welche einen eigenthümlichen, an Stiefelwichse erinnernden (falls Anilinabfallschwefelsäure zur Anwendung gekommen war: bittermandelähnlichen) Geruch besitzt und je nach dem verwendeten Rohphosphat eine weiße, graue, rothbraune, kaffeebraune, schwarze Färbung zeigt. In einem mit Wasserdampf gesättigten Luftraum wird das Superphosphat feucht, an trockener Luft aber trocknet es, falls es nicht zu viel freie Säure enthält, wieder aus*).

Aus der Farbe eines Superphosphates kann man selbstverständlich nur in so weit den Werth desselben muthmaßen, als man sich berechtigt glaubt, von der Farbe des Fabrikates auf die Art des verwendeten Rohmaterials zu schließen, beispielsweise in einem weißen oder schwarzen oder braunen Superphosphat die aufgeschlossene Knochenasche oder Knochenkohle oder den aufgeschlossenen Phosphorit zu erblicken. Daß man sich aber hierbei täuschen kann, lehrt die Thatsache, daß in süddeutschen Fabriken vielfach ein künstliches Färben der Phosphoritsuperphosphate mit Kienruß vorgenommen wird.

Eine in Rücksicht auf den Gebrauch der Düngerstreumaschinen durchaus nothwendige Eigenschaft des Superphosphates ist seine trockene Beschaffenheit.

Sehr großen Werth pflegen die Landwirthe auch auf ein möglichst feines Korn des Superphosphates zu legen. Wenn man aber erwägt, wie außerordentlich schnell der einbasisch phosphorsaure Kalk (die „lösliche Phosphorsäure") des Superphosphates sich in Wasser löst, wie schnell selbst die größeren härteren Knollen, welche man im schlecht zerkleinerten Superphosphat findet, sich im Wasser erweichen und vollständig durch letzteres ausgelaugt werden, so scheint die Löslichkeit und Verbreitbarkeit der Superphosphatphosphorsäure im Boden und damit auch die Wirksamkeit derselben in keiner Weise durch die Fein- oder Grobkörnigkeit des Superphosphates beeinflußt werden zu können und die Vorliebe der Landwirthe für ein feinpulveriges Superphosphat auf einem Vorurtheil zu beruhen.

Aus den weiter unten angeführten Versuchen des Verfassers geht jedoch das Gegentheil hervor. Die Versuche weisen nach, daß die lösliche Phosphorsäure des in einen auch nur mäßig feuchten kalkhaltigen Boden gebrachten Superphosphates so außerordentlich schnell und in so sehr großer Menge von den ein Superphosphatkörnchen unmittelbar berührenden Bodentheilchen absorbirt wird, daß die durch das Wasser des Bodens bewirkte Vertheilung der löslichen Phosphorsäure außerordentlich gering ist und in einem kalkreichen Boden gleich Null gesetzt werden kann.

Die lösliche Phosphorsäure vertheilt sich im kalkreichen Boden nur in dem Maß der Feinkörnigkeit des Superphosphates, und da ihre

---

*) Ueber die Eigenschaften des einbasisch phosphorsauren Kalkes vergl. die Arbeiten von Erlenmeyer und von K. Birnbaum Jahresber. d. Chem. ꝛc. 1857, 1871 u. 1873.

Wirksamkeit zu einem großen Theil dadurch bedingt wird, daß sie auf möglichst viele Stellen der Ackerkrume sich vertheile, so ist von zwei Superphosphaten gleichen Gehaltes an löslicher Phosphorsäure dasjenige, welches sich durch einen höheren Grad von Feinkörnigkeit auszeichnet, als das wirksamere anzusehen.

Die Feinkörnigkeit ist demnach als eine höchst werthvolle Eigenschaft des Superphosphates zu erachten und es ist eine nicht unwichtige Aufgabe der Düngerfabrikation, einen möglichst hohen Grad der Pulverung in den Superphosphaten zu erzielen.

II. Phosphorsäuredünger mit in Wasser unlöslicher Phosphorsäure.

Eine Beschreibung der in Wasser unlösliche Phosphorsäure enthaltenden Handelsphosphate als der Rohmaterialien für die Superphosphatfabrikation ist bereits (S. 10 bis 41) geschehen, es erübrigt nur noch, die Frage zu beantworten: sind jene Rohphosphate nur als Aufschließungsmaterial verwerthbar, oder können sie auch als direct verwendbare Düngmittel in den Handel gebracht werden und als billigere Phosphorsäuredünger mit den theureren Superphosphaten in Concurrenz treten?

Als Ursache der schnellen Wirkung der in Wasser löslichen Phosphorsäure wird bekanntlich die Fähigkeit der letzteren, sich in Form einer Lösung im Boden zu verbreiten und mit dem Kalk des Bodens den zunächst freilich unlöslichen, durch verschiedene Agentien des Bodens aber wieder in Lösung gehenden zweibasisch phosphorsauren Kalk zu bilden, angenommen. Diese für eine Düngewirkung günstigen Eigenschaften findet man bei den unaufgeschlossenen Phosphaten nicht. Eine Vertheilung ihrer Phosphorsäure im Boden kann nicht in höherem Grade erzielt werden, als sie durch Pulvern des Materials und Mischen desselben mit der Bodenkrume zu ermöglichen ist, auch wirken die lösenden Agentien des Bodens langsam auf die Rohphosphate ein, so daß man es von vornherein für sehr unwahrscheinlich halten muß, daß das Verhältniß des Düngewerthes zwischen der unlöslichen und der löslichen Phosphorsäure mit ihrem Preisverhältniß (welches z. B. ungefähr wie 1 : 2 ist) übereinstimmen oder gar noch als ein engeres sich erweisen könnte.

Es ist klar, daß man, um durch Düngung mit unaufgeschlossenem Material eine der Superphosphatdüngung gleiche Wirkung zu erzielen, von ersterem eine so große Quantität in den Boden bringen muß, als erforderlich ist, um während der Vegetationszeit des auf die Düngung folgenden Culturgewächses diejenige Menge disponibler (von der Pflanze aufnehmbarer) Phosphorsäure im Boden entstehen zu lassen, als man diese im anderen Falle in Form von Superphosphat in den Boden bringen würde.

Auf welche Weise aber ist die Menge von disponibler Phosphorsäure festzustellen, welche innerhalb der Vegetationsperiode einer Pflanze aus dem in den Boden gebrachten Rohphosphat entsteht? Es ist unzweifelhaft, daß es hierfür nur ein einziges Mittel giebt: die vegetirende Culturpflanze in dem mit

Rohphosphat gedüngten Boden. Alle jene schon recht zahlreich angestellten Versuche, welche erwiesen haben, daß die Löslichkeit der unaufgeschlossenen Phosphate durch verschiedene Salze, Humusverbindungen, durch Ammoniak, durch Säuren, die im Boden sich bilden u. s. w., mehr oder weniger gesteigert werden kann, sind nicht im Stande, die Frage: kann der Landwirth die unaufgeschlossenen Phosphate mit dem gleichen oder mit noch größerem Vortheil zur Düngung verwenden, als das Superphosphat? zu entscheiden. Nur durch richtig angelegte Düngungsversuche lassen sich die auf bestimmte Bodenarten und bestimmte Culturgewächse zu beziehenden Superphosphatäquivalente der unaufgeschlossenen Phosphate feststellen, und bevor diese festgestellt sind — und sie sind es noch nicht, auch nicht durch die neueren Düngungsversuche von Hosäus, Heiden u. A. —, läßt es sich nicht berechnen, ob es unter gewissen Verhältnissen rentabeler ist, ein unaufgeschlossenes Phosphat anstatt des Superphosphates zu verwenden. —

Eine weitere, bislang noch nicht bearbeitete, unserer Ansicht nach aber höchst wichtige Frage ist die: Ist ein aufgeschlossenes Phosphat mit in Wasser unlöslicher Phosphorsäure fähig, mit dem Superphosphat zu concurriren? Unter einem aufgeschlossenen Phosphat mit in Wasser unlöslicher Phosphorsäure ist hier ein Rohphosphat verstanden, dessen dreibasisch phosphorsaurer Kalk durch geeignete Behandlung in zweibasisch phosphorsauren Kalk umgewandelt ist. Ein solches Fabrikat würde sich am besten durch Vermischung von Superphosphat mit einem leicht aufschließbaren Rohphosphat, etwa Mejillones-Guano oder Leimkalk, herstellen lassen und würde die Phosphorsäure dieses Fabrikates sich um so viel billiger stellen, als die Ersparniß an Schwefelsäure dabei beträgt.

Da man in diesem Fabrikate dieselbe Phosphorsäureverbindung in den Boden bringen würde, als sie bei der Berührung des im Superphosphat enthaltenen einbasisch phosphorsauren Kalkes mit dem kohlensauren Kalk des Bodens entsteht, so bleibt für das Superphosphat nur noch der Vorzug der größeren Vertheilbarkeit seiner anfänglich löslichen Phosphorsäure übrig, und je geringer die Vertheilbarkeit der Superphosphatphosphorsäure im Boden ist, bevor die letztere in zweibasisch phosphorsauren Kalk übergeht, um so mehr muß das oben erwähnte Fabrikat dem Superphosphat in seiner Wirkung nahe kommen.

Wie steht es nun aber mit der Verbreitungsfähigkeit der löslichen Phosphorsäure im Boden? — ist es wirklich wahr, daß sie so groß ist, wie man es überall hervorzuheben pflegt? — ist es durch Versuche schon hinreichend sicher gestellt, daß der einbasisch phosphorsaure Kalk der Superphosphate sich auf beträchtliche Strecken im Boden verbreiten kann, bevor er in das schwerer lösliche zweibasische Kalkphosphat oder in das noch schwerer lösliche Eisen- und Thonerdephosphat übergeht?

Es sind dem Verfasser keine Versuche bekannt, welche diese doch nicht unwichtige Frage gelöst hätten.

Zwar hat man durch viele Versuche bewiesen, daß der Boden Phosphorsäure absorbirt, daß lösliche Phosphorsäure — gleichgültig, an welche Basen gebunden — bei der Berührung mit dem Boden allmählig unlöslich wird, daß eine Phosphorsäurelösung bis auf ganz geringe Spuren ihres Gehaltes an Phosphorsäure beraubt wird, wenn man sie durch den Boden filtrirt; man hat es ferner nachgewiesen, daß ein Kalkboden — wie es auch nach chemischen Regeln selbstverständlich ist —

bedeutend mehr Phosphorsäure absorbirt, als ein kalkarmer Boden, allein es ist bislang noch nicht festgestellt worden, wie schnell dieser Vorgang unter den in der Praxis der Bodendüngung vorkommenden Verhältnissen verläuft, wie schnell die lösliche Phosphorsäure des Superphosphates, wenn man letzteres Düngemittel mit feuchtem Boden in Berührung bringt, unlöslich wird. Man hat, um das Absorptionsvermögen des Bodens für Phosphorsäure zu constatiren, und um zu prüfen, ob der eine Boden die Phosphorsäure in größerer Menge und schneller binde, als ein anderer, mit verhältnißmäßig sehr dünnen Lösungen operirt und dabei gefunden, daß die Phosphorsäure ziemlich langsam mit den im Boden enthaltenen, absorbirend wirkenden Stoffen in chemische Action trat und es sehr lange (mehrere Wochen, ja Monate) dauerte, bis der Absorptionsproceß beendigt war. Wir fragen, entsprechen diese Versuchsverhältnisse den praktischen Verhältnissen, und ist man berechtigt, aus dem bei solchen Versuchen beobachteten langsamen Verlauf des Absorptionsprocesses den Schluß zu ziehen, daß das Superphosphat, wenn es in den Acker gebracht wird, seine lösliche Phosphorsäure so lange behält, bis ein Regen fällt, bis das Regenwasser die Phosphorsäure aufnimmt und der Boden nun ganz allmählig, vielleicht im Verlaufe von einigen Tagen, aus der die Krume gleichmäßig durchfeuchtenden Lösung die Phosphorsäure absorbirt, wodurch dann in der That ein „Continuum" von Phosphorsäureverbindungen entsteht, welches den Lösungsmitteln der Pflanzenwurzel und des Bodens die größtmögliche Angriffsfläche darbietet?

Keineswegs! Jene Versuchsbedingungen sind von den praktischen Verhältnissen ganz und gar verschieden, denn bei jenen Versuchen hat man mit verdünnten Phosphorsäurelösungen von schwacher und langsamer Einwirkung operirt, während unter praktischen Verhältnissen, wo Superphosphat mit feuchtem Boden in Berührung kommt, eine höchst concentrirte Phosphorsäurelösung entsteht, welche voraussichtlich sehr schnell mit den Kalk- und den Eisenverbindungen des Bodens in chemische Action tritt.

Kommt ein Körnchen trockenen Superphosphates mit feuchtem Boden in Berührung, so wird dasselbe feucht, der einbasisch phosphorsaure Kalk des Superphosphates, welcher schon in sehr geringer Wassermenge löslich ist, löst sich in der aufgenommenen Feuchtigkeit auf, es entsteht eine ungemein concentrirte Phosphorsäurelösung, welche mit den das Superphosphat zunächst umgebenden Bodentheilchen in Berührung und mit dem kohlensauren Kalk, dem Eisenoxyd und der Thonerde derselben in chemische Wechselwirkung tritt, aus welcher die Bildung unlöslicher Phosphate hervorgeht. Es stellt sich uns nun die Frage entgegen, wie schnell geht dieser Proceß von statten und wie viel Theile Phosphorsäure werden dabei von 100 Theilen des mit dem Superphosphat in directe Berührung kommenden Bodens unlöslich gemacht?

Je mehr Phosphorsäure unter solchen Verhältnissen von 100 Theilen Boden unbeweglich gemacht wird und in je kürzerer Zeit dies geschieht, um so geringer ist natürlich die Verbreitungsfähigkeit der löslichen Phosphorsäure im Boden.

Zur Lösung dieser Frage hat der Verfasser einige größere, an anderer Stelle ausführlicher mitzutheilende Versuchsreihen angestellt, von deren Resultaten die folgenden hier in Kürze angeführt werden.

I.

25·5 g eines Knochenasche-Superphosphates, in welchen genau 5 g lösliche Phosphorsäure enthalten waren, verloren beim Vermengen mit 60 g lufttrockenem Thonboden (welcher 5·11 Proc. kohlensauren Kalk enthielt) und 6 cbcm Wasser nach 24stündigem Stehen im verschlossenen Gefäße 2·725 g lösliche Phosphorsäure.

100 Theile Boden absorbirten also unter diesen Verhältnissen 4·81 Theile Phosphorsäure.

II.

25·5 g des nämlichen Superphosphates verloren beim Vermischen mit 60 g des nämlichen Thonbodens und unter Zusatz von 12 cbcm Wasser nach 3stündigem Stehen 2·92 g lösliche Phosphorsäure.

100 Theile Boden absorbirten also unter diesen Verhältnissen 4·87 Theile Phosphorsäure.

III.

51·0 g des nämlichen Superphosphates, welche also 10 g lösliche Phosphorsäure enthielten, verloren beim Vermischen mit 30 g lufttrockenem lehmigem Kalkboden (welcher 23·71 Proc. kohlensauren Kalk enthielt) und 11 cbcm Wasser nach 48stündigem Stehen 7·350 g lösliche Phosphorsäure.

100 Theile Boden absorbirten unter diesen Verhältnissen also 24·5 Theile Phosphorsäure.

IV.

Genau dieselbe Mischung, wie sie bei Versuch III hergestellt wurde, verlor nach 3stündigem Stehen 7·100 g lösliche Phosphorsäure.

100 Theile Boden absorbirten also unter diesen Verhältnissen 23·66 Theile Phosphorsäure.

V.

25·5 g des auch bei den voraufgegangenen Versuchen verwendeten Superphosphates verloren beim Vermischen mit 60 g des lehmigen Kalkbodens (Versuch III) und Zusatz von 11·5 cbcm Wasser nach 3 Stunden 4·66 g lösliche Phosphorsäure.

Von 100 Theilen löslicher Phosphorsäure sind unter diesen Verhältnissen also 93·2 Theile unbeweglich geworden.

Diese einfachen Versuche zeigen uns, daß der Satz: „Das Unlöslichwerden der Phosphorsäure im Boden, selbst im Kalkboden (Löß), findet nur langsam statt, so daß wir eine Verbreitung der gelösten Phosphorsäure des Superphosphats im Boden wohl annehmen können," wie er von anderer Seite aufgestellt wurde, unrichtig ist; sobald man es mit einem kalkreichen Boden zu thun hat, ist eine irgend erhebliche Verbreitung des einbasisch phosphorsauren Kalks im Boden unmöglich. Wenn, wie aus Versuch V hervorgeht, die lösliche Phosphorsäure des mit feuchtem Kalkboden vermischten Superphosphats schon nach 3 Stunden

zu 93·2 Proc. unlöslich geworden ist und von 100 Theilen des Kalkbodens 24 Theile Phosphorsäure absorbirt wurden, so ist die Verbreitungsfähigkeit der löslichen Phosphorsäure in einem solchen Boden gleich Null zu setzen.

Ist aber die Verbreitungsfähigkeit der Superphosphatphosphorsäure — zunächst in einem kalkreichen Boden — gleich Null, so kann die schnelle Wirksamkeit des Superphosphates nur auf die Leichtlöslichkeit des im Boden entstehenden zweibasisch phosphorsauren Kalkes zurückgeführt werden, und es ist daher möglich, daß ein Düngemittel, in welchem die Phosphorsäure in dieser wirksamen Verbindungsform fertig gebildet enthalten ist und in welchem sie um circa 1/3 billiger kommt, als die in Wasser lösliche Phosphorsäure, im Kalkboden quantitativ dieselbe Wirkung ausübt, als das Superphosphat, und daher mit letzterem zu concurriren im Stande ist.

Weitere Versuche zur Lösung dieser für die Düngerfabrikation nicht unwichtigen Frage sind noch anzustellen und sind auch vom Verfasser bereits eingeleitet worden.

Es ist schließlich noch eines neuen (für Superphosphatbereitung nicht geeigneten) Handelsphosphates an dieser Stelle zu erwähnen, welches seit einiger Zeit unter dem Namen Kladnophosphat in den Handel kommt, und nicht aus phosphorsaurem Kalk, sondern aus phosphorsaurer Thonerde besteht.

Eine vom Verfasser ausgeführte Analyse dieses Phosphats ergab:

18·86	Proc.	Wasser bei 100° C. entweichend,
13·80	„	„ beim Glühen entweichend,
32·50	„	Phosphorsäure,
4·78	„	Eisenoxyd,
24·97	„	Thonerde,
3·80	„	in Salzsäure unlöslichen Rückstand,
1·29	„	Rest (aus Kalk, Schwefelsäure, Kieselsäure 2c. bestehend),
100·00	Proc.	

Das genannte Phosphat wird als Nebenproduct bei der Verarbeitung phosphorsäurehaltiger Eisenerze in der Adalberthütte zu Kladno in Böhmen gewonnen. Die zerkleinerten und gerösteten Eisenerze werden daselbst, um den für die Roheisengewinnung schädlichen Phosphorsäuregehalt bis auf unmerkliche Spuren zu verringern, mit wässeriger schwefeliger Säure behandelt, wodurch phosphorsaure Thonerde und etwas Eisen in Lösung gehen. Beim darauf folgenden Erhitzen des von den Eisenerzen getrennten Schwefligsäureauszuges wird einerseits die sich verflüchtigende schwefelige Säure für weitere Extraction, andererseits phosphorsaure Thonerde gewonnen, die während des Entweichens der schwefeligen Säure neben geringen Mengen von Eisen- und Kalkverbindungen zur Ausscheidung gelangt, aus der milchig trüben Flüssigkeit sich allmählig absetzt und nach dem Abpressen und Trocknen als ein weißes, staubig lockeres Pulver unter dem Namen Kladnophosphat in den Handel gelangt.

Die Phosphorsäure dieses Fabrikates ist in Wasser und kohlensaurem Wasser ungemein schwer löslich. Nach des Verfassers Versuchen lösen 2 Liter mit

Kohlensäure vollkommen gesättigten Wassers aus 100 g Kladnophosphat nach 4tägigem Stehen und häufigem Schütteln nur 0·052 g Phosphorsäure, nach 8tägiger Einwirkung ebenfalls nur 0·055 g Phosphorsäure.

Dennoch aber hält man auf Grund der feinen Vertheilung dieses Fabrikates und seines relativ billigen Preises die directe Verwendbarkeit des Kladnophosphates zur Phosphorsäuredüngung nicht für unmöglich.

Entscheidende Düngungsversuche liegen hierüber noch nicht vor.

B. Die Stickstoffdünger.

Allgemeines. Der freie Stickstoff der atmosphärischen Luft ist kein Pflanzennährstoff, nur chemisch gebundener Stickstoff kann von den Pflanzen aufgenommen und assimilirt werden, und unter den Stickstoffverbindungen ist es die Salpetersäure (die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs), welche in ihrer Vereinigung mit Kalk, Kali, Natron, Magnesia das hauptsächlichste und geeignetste Stickstoffnahrungsmittel den Pflanzen darbietet.

In den Düngemitteln wird der Stickstoff

1) in Form von Salpetersäure,
2) in Form von Ammoniak,
3) in Form von organischen Verbindungen

geboten.

Ammoniak und die verschiedenen organischen Verbindungen wirken, obgleich das erstere und auch einige der letzteren (Harnstoff, Glycocoll) nicht unfähig zu sein scheinen, direct als Pflanzennährstoffe zu fungiren, wesentlich, möglicherweise sogar ausschließlich, als Salpetersäurequelle, indem der in ihnen enthaltene Stickstoff im Boden allmählig in Salpetersäure übergeht. Man kann also ganz allgemein sagen, daß der Stickstoff der Düngemittel wesentlich nur in Form von Salpetersäure zur Wirkung kommt.

Von großem Werthe für eine rationelle Düngung ist es aber trotzdem, daß der Stickstoff nicht nur als salpetersaures Salz, sondern auch in Form von Ammoniaksalz und organischer Verbindung gekauft werden kann, denn da die Salpetersäure bekanntlich nicht vom Boden absorbirt wird, mithin der Gefahr des Versickerns n zu tiefe Bodenschichten unterliegt, so können starke Stickstoffdüngungen nur in Form von Ammoniaksalz oder organischen Stoffen, welche der Bodenkrume so lange erhalten bleiben, als sie nicht in Salpetersäure übergehen, gegeben werden.

Als Düngemittel, in denen der Stickstoff den alleinigen Werthbestandtheil ausmacht, sind nur der Salpeter, das schwefelsaure Ammoniak und das Blutmehl zu nennen, indem die übrigen stickstoffreichen Düngemittel, wie Peruguano, Hornmehl, Fischguano u. s. w., neben dem Stickstoff auch Phosphorsäure enthalten.

I. Salpeter.

Bei der Verwesung organischer stickstoffhaltiger Stoffe entsteht Ammoniak, und bei gleichzeitiger Gegenwart von kohlensaurem Kalk, Kali, Natron oder Magnesia und genügendem Luftzutritt oxydirt sich das entstandene Ammoniak zu Salpetersäure, welche mit den vorgenannten Basen zu salpetersauren Salzen sich verbindet. Diese Processe bilden die Quelle des schon im Alterthum bekannten „Salpeters“, welcher als Kalisalpeter (salpetersaures Kali), als Natron- oder Chilisalpeter (salpetersaures Natron) und endlich — erst seit Kurzem und in untergeordneter Bedeutung — als Kali-Natronsalpeter in den Handel kommt.

In heißen Ländern geht der natürliche Salpeterbildungsproceß sehr intensiv vor sich. In Spanien, Ungarn, Aegypten, Ostindien, Südamerika wittern salpetersaure Kalk-Magnesia-Kali-Natron-Verbindungen (wie man es bei uns an den Mauern der Viehställe oft zu beobachten Gelegenheit hat) aus der Erde, bedecken oft den Boden mit üppig emporwuchernden Efflorescenzen, so daß sie durch Abkehren des Bodens (Kehrsalpeter) und Auslaugen der salpeterhaltigen Erde unter Zusatz von kohlensaurem Kali (um die Kalk-, Magnesia- und Natronnitrate in Kalisalpeter umzusetzen), Eindampfen der Lauge zur Krystallisation u. s. w. auf Kalisalpeter verarbeitet werden können.

Indien, Spanien, Ungarn, Bengalen und andere Länder versorgten noch bis zu Anfang dieses Jahrhunderts das nördliche Europa mit auf diese Weise gewonnenem Salpeter, bis man auch hier anfing, durch künstliche Herrichtung sogenannter Salpeterplantagen den Salpeter zu erzeugen.

Mischungen aus Bauschutt, Kalkmergel, Asche, Chausseeabraum, Teichschlamm, Kalkrückständen der Soda-, Gas-, Papier- und Seifenfabriken, thierischem Dünger, Abfällen aus Schlächtereien, Gerbereien, Leimfabriken, Tuchfabriken u. s. w. schichtet man zu diesem Zweck auf einem geneigt liegenden festgeschlagenen Lehmboden in 2 bis $2^1/_2$ m hohe Haufen und begießt diese von Zeit zu Zeit mit Mistjauche. Sobald diese Haufen der „Reife“ sich nähern (etwa nach einem Jahre) läßt man sie austrocknen, wobei sie sich — indem durch Capillarwirkung die Lauge fortwährend an die verdunstende Oberfläche gezogen wird — mit salpeterreichen Salzkrusten überziehen. Diese Krusten werden von Zeit zu Zeit abgehoben und mit Wasser ausgelaugt, wodurch man Kalk-, Magnesia-, Kali- und Natronnitrate, ferner Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkalium, Ammoniaksalze und verschiedene färbende organische Stoffe in Lösung bringt. Durch Zusatz von Pottasche fällt man Kalk und Magnesia in kohlensaurer Verbindung aus, und behält in der vom Niederschlag klar abgegossenen Flüssigkeit eine Lösung von salpetersaurem Kali, Chlorkalium und Chlornatrium. Man dampft jetzt die Lauge ein; Chlorkalium und Chlornatrium, welche weniger löslich sind, als das salpetersaure Kali, krystallisiren während dieser Operation aus, sie werden durch Auskrücken entfernt, worauf die Lauge in Krystallisirgefäße gebracht wird, in welchen der einem weiteren Raffinirverfahren zu unterwerfende Rohsalpeter zur Abscheidung gelangt.

Die von Jahr zu Jahr sich steigernde Nachfrage nach Salpeter konnte aber

erst befriedigt werden, als man vor reichlich 50 Jahren anfing, das schon früher bekannte, im südlichen Peru gelegene und auf eine ungeheure Fläche sich erstreckende Lager eines an salpetersaurem Natron reichen Salzes auf Natronsalpeter zu verarbeiten. Die Ausbeutung dieses Lagers ist im Laufe der Jahre eine so intensive geworden, daß der bei Weitem größte Theil des in der Industrie und Landwirthschaft verwendeten Salpeters jetzt von dort geliefert wird und die einheimische Salpeterproduction aus thierischen Abfällen seitdem so gut wie ganz aufgehört hat. Ueber das Salpeterlager sei das Folgende kurz angeführt.

Im Süden von Peru dehnt sich ein wüster Strich Hochland, im Osten an die Anden, im Westen an ein niederes bis höchstens 5000 Fuß über Meereshöhe reichendes Küstengebirge von Granit, Porphyr und Trachyt anlehnend, aus. Auf der Ostseite dieses Küstengebirges bis in jenes Hochland (Wüste von Atacama) erstrecken sich die ungeheuren Salpeterlager (Salitrales), im Ganzen 1164 Millionen Quadratmeter bedeckend, zwischen der Quebreda von Pisaqua und dem Fluß Loa im Süden.

Das salpeterhaltige Mineral („Caliche“ oder „terra salitrosa“) findet sich in $1/_3$ bis 3 Meter (im Durchschnitt 1 Meter) mächtiger Schicht meist unter einem mit losem Sand bedeckten 1 bis 3 Meter mächtigen Conglomerat von Sand, Feldspath, Phosphaten und anderen Mineralien. Das Liegende ist ein lettenartiger Thon, der auf Granit und Porphyr lagert.

In den ersten Jahren der Ausbeutung dieses Lagers gewann man nur geringe Mengen Salpeter, die man südlich nach Chile ausführte, wodurch die Bezeichnung Chilisalpeter entstanden ist.

Die Zusammensetzung der Caliche wechselt, sie enthält 48 bis 75 Proc. salpetersaures Natron, 20 bis 40 Proc. Chlornatrium und daneben wechselnde Mengen von schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kalk, salpetersaurem Kali, Jodkalium, Chlormagnesium u. s. w., ferner unlösliche erdige Theile und guanoähnliche organische Substanzen *).

Um das Rohsalz zu gewinnen, wird ein Bohrloch bis auf die Thonschicht geführt, dort bis zu 90 bis 100 cm Durchmesser und 30 cm Höhe erweitert, mit 3 bis 4 Ctr. Pulver gefüllt und gesprengt. Oft bis auf einen Umkreis von 30 m wird hierdurch das Lager bloß gelegt, durch Handscheidung alsdann das Salz vom anhaftenden Gestein getrennt und in Körben oder Karren durch Maulthiere nach den Siedereien getragen.

Zum Auslaugen des Minerals dienen Kessel, welche unten (zum Ablassen des Auslaugerückstandes) und oben (zum Einfüllen der Caliche) zu öffnen sind. Das Rohsalz ruht auf einem in etwa $1/_4$ der Höhe des Kessels angebrachten durchlöcherten Boden, der aus vier in Angeln beweglichen Stücken besteht. Nachdem die Kessel mit Rohmaterial in ihrer ganzen Höhe und mit Wasser beziehungsweise Mutterlauge bis zur Hälfte angefüllt sind, wird Dampf eingeleitet, bis nach $1^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden die Flüssigkeit mit Salpeter gesättigt ist; die Lösung wird in Klärbottiche abgelassen, und nach mehrstündiger Ruhe in flache Krystallisirgefäße gebracht, die an einem freien, dem Winde zugänglichen Orte aufgestellt

*) Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung 1875, 3. Bd., S. 200.

sind. Die hier entstehenden Salpeterkrystalle werden nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einer großen dem Luftzuge ausgesetzten Fläche in Schichten von 30 bis 50 cm Höhe ausgebreitet und unter häufigem Umarbeiten getrocknet. Auf Karren, durch Maulthiere gezogen, oder per Eisenbahn wird der fertige Salpeter alsdann nach Iquique geschafft, verladen, und über London und Hamburg in den deutschen Handel gebracht.

Sein Gehalt an Stickstoff beträgt im Durchschnitt 15 Proc. Die Menge und Art der im gereinigten Chilisalpeter vorkommenden fremden Bestandtheile ersieht man aus der folgenden von R. Wagner*) veröffentlichten Analyse:

94·03	Salpetersaures Natron,
0·31	Salpetrigsaures Natron,
1·52	Chlornatrium,
0·92	Schwefelsaures Natron,
0·29	Jodnatrium,
0·64	Chlorkalium,
0·93	Chlormagnesium,
Spur	Borsäure,
1·36	Wasser,
100·00.	

Nach Langbein bestanden im Jahre 1871 in dem peruanischen Salpeterdistricte elf größere Salpeterraffinerien mit einer Tagesproduction von 6000 Ctr. gereinigtem Natronsalpeter. Die stete Zunahme des Salpeterexportes ergiebt sich aus folgenden Zahlen:

1830	. . .	18 700 Ctr.
1835	. . .	140 399 „
1840	. . .	227 362 „
1850	. . .	511 845 „
1860	. . .	1 370 248 „
1870	. . .	2 943 413 „
1871	. . .	3 605 906 „
1872	. . .	mehr als 4 Mill. Ctr.

Durch Decret vom 12. Juli 1873 hat die peruanische Regierung den Verkauf des Salpeters selbst in die Hand genommen und die Quantität der jährlich zu exportirenden Waare auf $4^1/_2$ Millionen Centner fixirt.

In den Hamburger Hafen gelangten nach W. Henneberg's Mittheilungen**):

*) Wagner's Jahresb. 1869, S. 248.
**) Journ. f. Landwirthsch. 1874, S. 251.

im Jahre	1868	. . .	141177	Ctr. à 50 Kg,	
„ „	1869	. . .	166677	„	„
„ „	1870	. . .	207403	„	„
„ „	1871	. . .	605505	„	„
„ „	1872	. . .	980906	„	„

Ueber die Entstehung des peruanischen Salpeterlagers sind die Ansichten getheilt. Hilliger nimmt die Salpetersäure als das Oxydationsproduct großer Guanolager, welche die Ufer eines Natronsees deckten, und den letzteren als die Quelle des Natrons an, während C. Nöllner glaubt, daß in Folge von Stürmen gewaltige Massen von Seetangen in jene Bucht von Südamerika geworfen seien, deren Verwesung die Bildung von salpetersaurem Natron veranlaßt habe. Guano-artige Massen, die man im Rohsalpeter findet, unterstützen die erstgenannte Theorie, während andererseits der Jodgehalt und der geringe Kaligehalt des Chilisalpeters mit der Zusammensetzung der Seetangen im Einklang stehen und auch die geographische Lage der Salpeterlager der Nöllner'schen Theorie nicht widerspricht.

Der Chilisalpeter wird an der Luft feucht, eine Eigenschaft, die lediglich von anhängendem salpetersauren Kalk, salpetersaurer Magnesia, Chlorcalcium und Chlormagnesium herrührt.

Die Säcke, in denen der Salpeter versendet wird, sind deswegen stark von dem Salze durchdrungen und, wenn man sie haufenweise zusammenlegt, wegen Selbstentzündung gefährlich*).

Seit etwa zwanzig Jahren werden große Mengen des Chilisalpeters zur Darstellung des Kalisalpeters, den man dann zum Unterschiede von dem indischen und dem Plantagensalpeter Conversionssalpeter nennt, verwendet. Zur Umwandlung des salpetersauren Natrons in salpetersaures Kali dient das aus Staßfurt und Kalusz billig zu beziehende Chlorkalium.

100 Kilo salpetersaures Natron	geben	119·1 Kilo salpetersaures Kali,
87·9 „ Chlorkalium		68·8 „ Chlornatrium.

Die Fabrikation ist sehr einfach.

Eine Chlorkaliumlösung von 1·2 specifischem Gewicht bei Siedetemperatur wird mit der äquivalenten Menge Chilisalpeter versetzt und bis zum specifischen Gewicht von 1·5 (ebenfalls heiß gemessen) eingekocht. Chlornatrium, das bekanntlich weniger löslich ist, als salpetersaures Kali, scheidet sich während des Einkochens aus, es wird herausgekrückt, oder in einer Schale, die man in die siedende Flüssigkeit hineinhängt (s. Zeichnung), gesammelt. Die eingekochte Salpeterlauge läßt man kurze Zeit absitzen, wobei das niederfallende Chlornatrium alle Schmutztheile mit sich reißt, und bringt sie darauf in flache Krystallisirgefäße, in denen der Kalisalpeter auskrystallisirt, und letzterer durch öfteres Umrühren der Lauge in sehr feiner Krystallform erhalten werden kann. Durch Abtropfenlassen, Ausschleudern und Auswaschen mit Wasser stellt man die gewünschte Reinheit des Salpeters her.

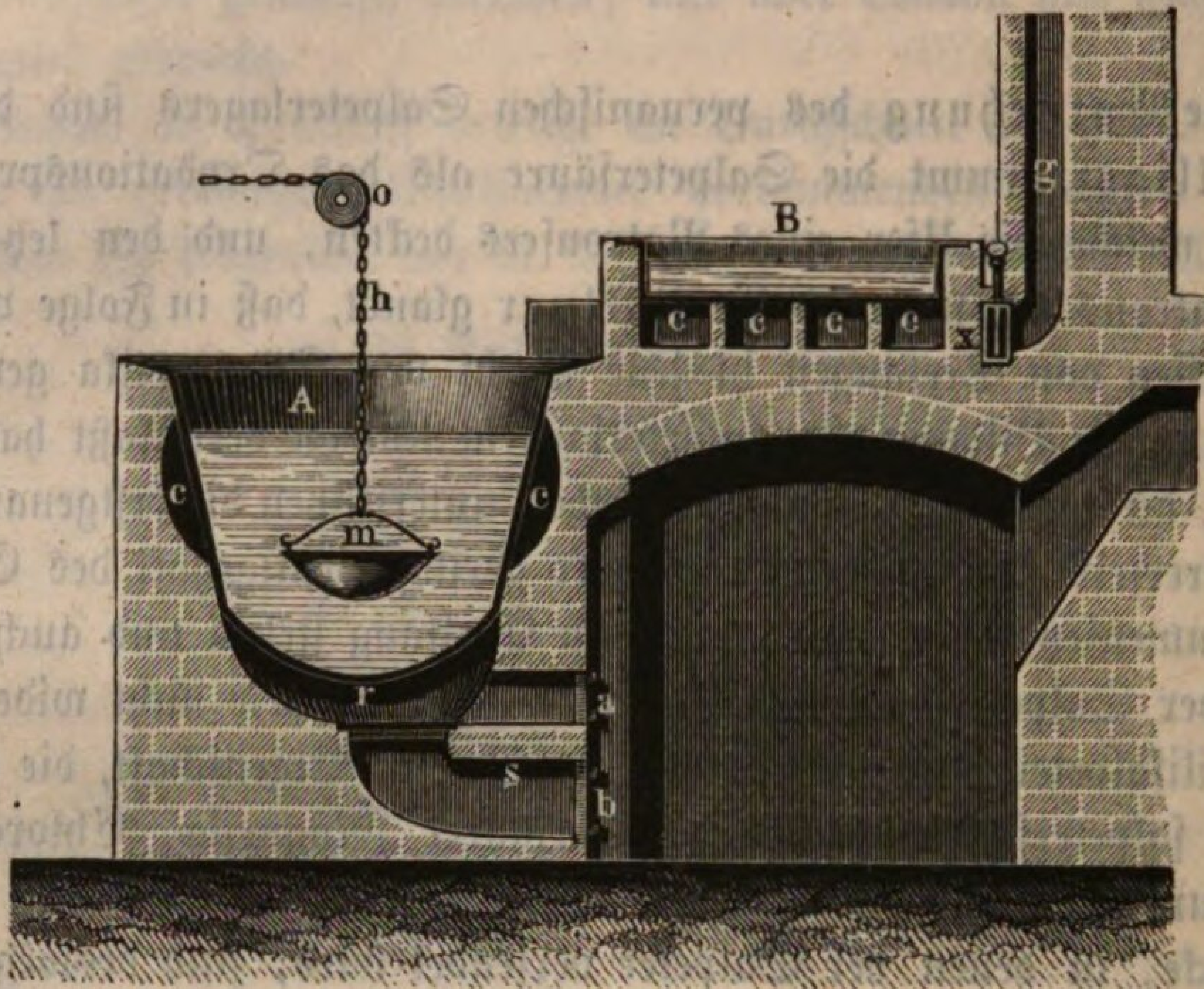
Das ausgefischte Chlornatrium wird in Bottiche mit durchlöchertem Boden gebracht und mit kalter Chlornatriumlösung (von der voraufgegangenen Wasch-

*) Knapp, Chem. Technologie, 3. Aufl., 1. Bd. II, S. 121.

operation herstammend) ausgewaschen. Das Waschwasser geht in den Siedekessel zurück.

Die Einrichtung eines solchen Siedekessels zeigt Fig. 7.

Fig. 7.



a ist die Heizthür, *r* der Rost, *b* die Feuerthür, *s* der Aschenfall, *m* das zum Auffangen des Chlornatriums dienende Gefäß. Das Feuer trifft zuerst den Boden des kupfernen Kessels *A* und geht von da zwischen zwei eingemauerten Zungen in die Züge *c c c c*, welche zuerst den Kesselbauch, darauf die Vorwärmpfanne *B* heizen, dann in die Esse *g* münden, die zur Leitung des Feuers mit dem Register *x* versehen ist*).

Seitdem das Chlorkalium das billigste aller Kalisalze ist, und die bei der Umsetzung dieses Salzes mit dem Chilisalpeter entstehenden Producte — salpetersaures Kali und Chlornatrium — die günstigsten Löslichkeitsverhältnisse zu ihrer Trennung bieten, werden andere Salze, wie Chlorbaryum in Verbindung mit schwefelsaurem Kali oder kohlensaurem Kali, oder das letztere Salz für sich, oder auch das Aetzkali nur noch selten zur Umsetzung des Chilisalpeters in Kalisalpeter angewendet.

Im Düngerhandel treten beide Salpeterarten, sowohl der Chilisalpeter, als auch der Kalisalpeter auf, doch kann eigentlich nur der erstere für Düngungszwecke in Betracht kommen, denn da der Kalisalpeter aus Chlorkalium und Chilisalpeter dargestellt wird, das Product aber immer theurer sein muß, als das angewendete Rohmaterial, so muß der Landwirth den Stickstoff stets billiger im Chilisalpeter und das Kali stets billiger im Chlorkalium, als beide Nährstoffe vereinigt im Kalisalpeter, kaufen können; und da es nicht constatirt ist, daß Chlorkalium mit Chilisalpeter eine geringere Düngewirkung ausüben, als die äquiva-

---

*) **Knapp**, Chem. Technologie, 3. Aufl., 1. Bd., 2. Abthl., S. 144.

lente Menge Kalisalpeter, so liegt kein Grund vor, den erheblich theureren Kalisalpeter als Düngemittel zu verwenden.

Aber auch wenn der Kalisalpeter nicht theurer wäre, als die äquivalenten Mengen Chlorkalium und Chilisalpeter, so dürfte es doch noch bedenklich sein, den ersteren an Stelle der letztgenannten Salze anzuwenden. Man hat es nämlich — worauf Märcker bereits hingewiesen hat — im Kalisalpeter mit zwei Pflanzennährstoffen zu thun, die sich rücksichtlich ihres Verhaltens zum Absorptionsvermögen der Ackerkrume diametral gegenüber stehen. Während die Salpetersäure sich ungehindert im Boden verbreitet, indem sie der Absorptionskraft des letzteren nicht unterliegt, wird das Kali dagegen schnell und sehr lebhaft vom Boden absorbirt und dadurch an seiner Verbreitung gehindert. Da nun aber die Düngewirkung eines Pflanzennährstoffes davon abhängt, daß seine Vertheilung im Boden einerseits eine möglichst große, andererseits aber eine nicht über den Bereich der Pflanzenwurzeln hinausgehende sei, so hat der Landwirth die nicht absorbirbare, leicht in zu tiefe Bodenschichten versickernde Salpetersäure möglichst auf die Oberfläche des Bodens zu bringen und vorwiegend als Kopfdünger anzuwenden, das Kali dagegen mehr in die tieferen Bodenschichten und möglichst lange vor der Einsaat unterzubringen, damit es die erforderliche Vertheilung erhalte. Es ist nun klar, daß man diesen Forderungen nicht genügen kann, wenn man ein Düngemittel anwendet, in welchem beide Nährstoffe, das Kali und die Salpetersäure, vereinigt sind; wie man auch den Kalisalpeter anwenden möge, als Herbstdünger, als Einsaatdünger, oder als Kopfdünger: die Wirkung eines seiner Bestandtheile wird stets eine unsichere bleiben; bei genügender Vertheilung des Kalis wird die Salpetersäure in zu tiefe Bodenschichten versickern, oder bleibt diese der Bodenkrume erhalten, so wird das Kali wegen ungenügender Vertheilung nicht zur Wirkung kommen.

Das Gleiche gilt natürlich auch vom Kalinatronsalpeter, welcher seit einigen Jahren von dem bekannten Hamburger Hause Merck u. Comp. in den Handel gebracht wird und welcher nach Märcker's*) Untersuchungen die folgende Zusammensetzung hat:

I. Probe:	II. Probe:	
0·40	1·67	Feuchtigkeit,
2·67	0·57	Kochsalz,
0·44	0·55	Schwefelsaures Natron,
62·22 **)	55·27 **)	Salpetersaures Natron,
34·18 **)	41·78 **)	Salpetersaures Kali,
0·09	0·16	Verunreinigungen,
100·00	100·00.	

*) Zeitschrift d. landw. Centralvereins f. d. Prov. Sachsen 1874, S. 193.

	Probe I:	Probe II:
**) Darin Stickstoff	14·89	15·05
„ Kali	15·92	19·47.

Weder für den Kalisalpeter noch auch für den Kali-Natronsalpeter steht es zu erwarten, daß dieselben eine irgend erhebliche Bedeutung auf dem Düngermarkt erzielen werden, der Chilisalpeter wird voraussichtlich stets das billigste und geeignetste Material für Salpetersäuredüngung bleiben.

II. Schwefelsaures Ammoniak.

Für Ammoniakgewinnung bietet die Natur verschiedene Quellen.

Zunächst läßt sich schon der elementare Stickstoff der atmosphärischen Luft in Ammoniak überführen, indem man z. B. nach dem Vorschlage Fleck's ein Gemenge von Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserdampf über glühenden Kalk leitet, wobei Ammoniak und Kohlensäure entstehen, oder indem man nach Hunt Salzsäure und Stickstoff über glühende, mit Eisenchlorür oder Manganchlorür (nach R. Wagner mit Chlormagnesium) getränkte Cokes leitet, wobei man Salmiak erhält.

Allein diese Vorschläge der Ammoniakgewinnung haben noch große technische Schwierigkeiten zu überwinden, bevor sie Aussicht erlangen, dem Großbetriebe dienen zu können. Weit leichter und weniger kostspielig, als den freien Stickstoff an Wasserstoff zu binden, ist es, den mit anderen Elementen bereits in chemische Verbindung getretenen, vor allem den in Pflanzen- und Thierstoffen enthaltenen Stickstoff in Ammoniak überzuführen. Bei der Fäulniß, beim Erhitzen unter Luftabschluß, oder bei der Verbrennung organischer stickstoffhaltiger Stoffe geht der in diesen enthaltene Stickstoff zum größten Theil in Ammoniak über. Demgemäß findet man kohlensaures Ammoniak oft in sehr reiner Form in den aus gefaulten stickstoffreichen Thierstoffen entstandenen Guanolagern bei Peru und Chili abgelagert. Es enthalten ferner die borsäureliefernden Suffioni in Toscana schwefelsaures Ammoniak — muthmaßlich als Product der an organischen stickstoffhaltigen Stoffen so reichen Gebirge Toscanas — in so großer Menge, daß dasselbe dort als Nebenproduct bei der Borsäuredarstellung gewonnen wird. Ammoniakhaltige Producte gewinnt man endlich, wenn Steinkohlen, die im Durchschnitt 0·75 Proc. Stickstoff enthalten, verbrennen, oder auf Leuchtgas verarbeitet werden, oder wenn thierische Abfälle, wie Knochen, Fleisch, Blut 2c. bei der Darstellung von Knochenkohle, Blutlaugensalz u. s. w. der trockenen Destillation (Verkohlung unter Luftabschluß) unterworfen werden.

In Folge der sich fortwährend steigernden Nachfrage nach schwefelsaurem Ammoniak für die Zwecke der Landwirthschaft und in Folge der reichen Ammoniakquelle, welche durch die gewaltige Ausdehnung der Leuchtgasfabrikation sich erschloß, hat die Ammoniakindustrie in den letzten zehn Jahren einen außerordentlichen Aufschwung genommen. Das Gas- oder Condensationswasser der Steinkohlengasfabriken, welches sich theils in den Condensatoren ansammelt, theils in den Waschgefäßen sich bildet, ist zur Zeit die hauptsächlichste Quelle der Ammoniakgewinnung, speciell des als Düngemittel in den Handel kommenden

schwefelsauren Ammoniaks, so daß die bei der Blutlaugensalzfabrikation, der Knochenkohlenfabrikation ꝛc. als Nebenproducte resultirenden oder auch aus gefaultem Harn dargestellten Ammoniaksalze nur einen sehr kleinen Theil der Gesammtproduction bilden.

Die in den Condensatoren der Gasfabriken sich ansammelnde Flüssigkeit besteht aus einer sehr verdünnten, durch Theerbestandtheile braungefärbten Lösung von Schwefelammonium, kohlensaurem Ammon, Cyanammonium und freiem Ammoniak, während die Waschwasser hauptsächlich Rhodanammonium und unterschwefligsaures Ammon enthalten. Der Ammoniakgehalt des Gaswassers kann kein constanter sein, weil derselbe abhängt von dem wechselnden Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen, dem Stickstoffgehalt derselben, und der bei der Gasbereitung eingehaltenen Temperatur. Je höher die letztere ist, und je länger sie einwirkt, um so mehr Stickstoff wird in Ammoniak übergeführt.

Den Gehalt des Gaswassers pflegt man annähernd mit dem Aräometer zu bestimmen; wie unzuverlässig jedoch diese Bestimmung ist, ergiebt sich aus der folgenden Tabelle, in welcher die bei der Analyse verschiedener nach der Anzeige des Aräometers gleichwerthigen Gaswasser erhaltenen Volumprocente zusammengestellt sind*):

Grade Beaumé bei 15° C.

2°	2·5°	3°	3·5°	4°	4·5°	5°	6°
1·16	1·30						
1·42	1·43						
1·50	1·63	1·63					
1·77	1·77	1·76					
	1·98	1·90	1·87				
	2·18	2·10	2·00				
	2·65	2·38	2·24				
		2·45	2·40	2·55			
			2·72	2·72	2·79		
				2·90	2·85		
				3·40	3·06		
					3·40		
					3·53	3·67	3·74

Der Gehalt des Gaswassers an fixirtem Ammoniak beträgt nach Seidel durchschnittlich 0·3 Proc., gleichgültig, ob die Aräometergrade höhere oder niedere sind. Der Schwefelgehalt ist im Mittel 0·33 bis 0·5 Proc.

*) M. Seidel in A. W. Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung, S. 194.

Die Abscheidung des Ammoniaks aus dem Gaswasser behufs Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak läßt sich entweder durch einfaches Abdampfen des mit Schwefelsäure versetzten Wassers zur Krystallisation, oder durch fractionirte Destillation unter Kalkzusatz, oder endlich durch Austreibung des durch Kalk freigemachten Ammoniaks mittelst gespannter Wasserdämpfe oder eines heißen Luftstromes bewirken.

Directes Abdampfen des mit Schwefelsäure versetzten Wassers, wie solches früher mehrfach geschah, findet nur noch da statt, wo das Brennmaterial sehr billig ist. In den meisten Fabriken wird das Gaswasser in eisernen Kesseln durch directe Feuerung oder Einleiten gespannter Dämpfe erhitzt und die entweichenden, das freie Ammoniak, das kohlensaure, sowie die Schwefelverbindungen des Ammoniums enthaltenden Wasserdämpfe in mit Schwefelsäure beschickte Vorlagen geleitet. Die Schwefelsäure zersetzt die Ammonverbindungen unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Abscheidung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff 2c.

Sobald alle flüchtigen Ammonverbindungen übergegangen sind, wird das rückständige Theerwasser, welches jetzt nur noch etwas schwefelsaures Ammoniak enthält, mit der zur Zersetzung des letzteren nöthigen Menge Kalkmilch versetzt und abermals destillirt, bis keine ammoniakalischen Dämpfe mehr entweichen.

Die vorgelegte Säure erhitzt sich durch die einströmenden Dämpfe bald so hoch, daß die Wasserdämpfe, nachdem sie ihr Ammoniak abgegeben haben, unverdichtet entweichen.

Sie enthalten reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, werden zunächst durch Röhrenleitungen geführt, welche das zu destillirende Gaswasser auf 50 bis 60° vorwärmen und gelangen nach theilweiser Condensation ihres Wasserdampfes in Schornsteine, welche mit einer zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs geeigneten Feuervorrichtung versehen sind.

Da also die ammoniakhaltigen Wasserdämpfe ungekühlt und somit ohne Wasserverdichtung die Schwefelsäurerecipienten passiren, so erhält man in diesen keine verdünnte, sondern sehr concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak.

Diese Lösungen enthalten einige fremde Stoffe, namentlich Theerbestandtheile, beigemengt, welche sehr geneigt sind, während des nun folgenden Versiedens das schwefelsaure Ammoniak zu reduciren. Unterschwefligsaures Ammoniak und Schwefelammonium treten dabei auf, die sich durch ihren Geruch zu erkennen geben.

Ist die Lauge bis auf 1·25 specif. Gew. concentrirt, so läßt man sie in bleiernen Gefäßen auskrystallisiren, die Krystalle in Körben abtropfen und bei mäßiger Wärme trocknen.

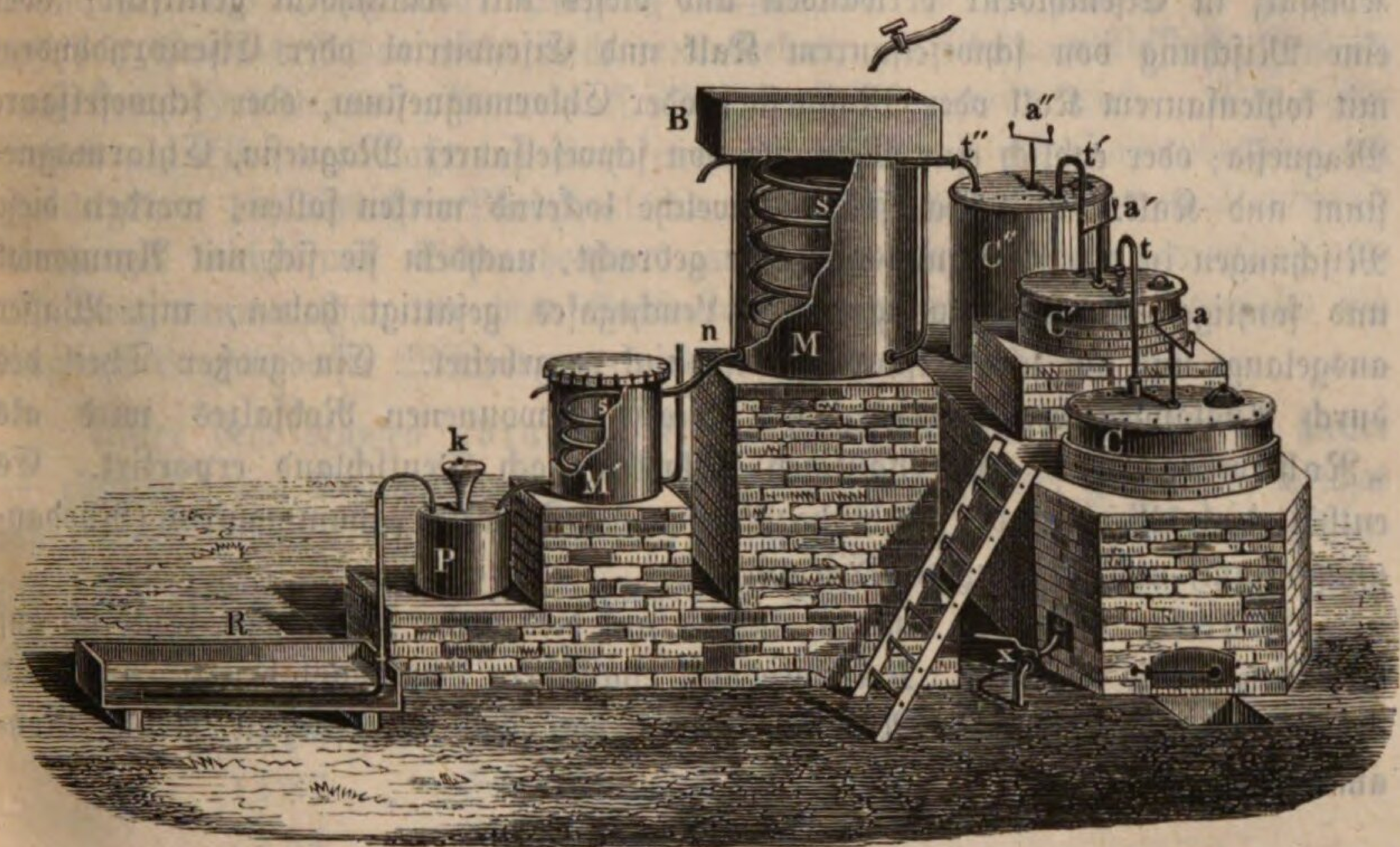
Enthalten die Krystalle Rhodanammonium, was sich durch eine röthliche Färbung (Eisenreaction) kund giebt, so zersetzt man dieses durch vorsichtiges Rösten des Salzes.

Der gebräuchlichste Apparat zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak ist der von Mallet, Fig. 8.

Drei gußeiserne Kessel C, C', C'' von 800 Liter sind stufenförmig so aufgestellt, daß der Inhalt des obersten in den mittleren und von diesem in den

untersten abgelassen werden kann. Die drei Kessel sind mit Gaswasser, dem die erforderliche Menge Kalkmilch beigemengt ist, gefüllt. Der Inhalt des Kessels *C* wird durch die Feuerung erhitzt, deren Abzüge auch noch zur Erwärmung des Kessels *C''* beitragen. Durch das Rohr *t* werden die im Kessel *C* entwickelten

Fig. 8.



Gaswasserdämpfe auf den Boden des Kessels *C'* geführt, durchstreichen den Inhalt dieses Kessels, gelangen durch das Rohr *t'* in den dritten Kessel, von hier durch *t''* in die zugleich als Vorwärmer des Gaswassers dienenden Kühlbottiche *M* und *M'* und endlich in den Säurerecipienten *P*, aus welchem die etwa nicht absorbirten Gase in das ebenfalls mit Schwefelsäure gefüllte Gefäß *R* geleitet werden. Ist der Inhalt des Kessels *C* ammoniakfrei, so läßt man ihn durch *x* ab, dann den Inhalt des Kessels *C'* nach *C*, den von *C''* nach *C'* übertreten und giebt dem Kessel *C''* eine frische Füllung von vorgewärmtem Theerwasser aus den Kühlfässern *M* und *M'*.

J. Baggs und F. Braby*) gewinnen das Ammoniak aus dem Gaswasser dadurch, daß sie das mit Kalk versetzte Wasser auf 40 bis 100° erhitzen und dann durch ein dicht über dem Boden des Gefäßes mündendes Rohr atmosphärische Luft hindurch treiben. Nahe über der Rohröffnung ist zur Vertheilung der Luft ein siebartig durchlöcherter Boden angebracht. Die mit Ammoniak und wenig Wasserdampf beladene Luft wird darauf in mit Schwefelsäure beschickte Vorlagen geleitet.

In einigen Leuchtgasfabriken läßt man die gasförmigen Producte, nachdem die theerartigen Bestandtheile derselben größtentheils verdichtet sind, durch Schwefelsäure gehen und erhält auf diese Weise sogleich eine concentrirte, allerdings sehr unreine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak.

---

*) R. Wagner's Jahresbericht 1870, S. 209.

Auch die sogenannte Laming'sche Masse dient, namentlich in England, zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak aus Steinkohlengas.

Laming bringt verschiedene Gemenge trockener Salze in die Reinigungsapparate des Leuchtgases, wodurch die Ammoniakverbindungen absorbirt werden. Er verwendet z. B.: Eisenchlorür mit Kalkhydrat gemengt; oder Eisenvitriol, durch Kochsalz in Eisenchlorür verwandelt und dieses mit Kalkhydrat gemischt; oder eine Mischung von schwefelsaurem Kalk und Eisenvitriol oder Eisenoxydhydrat mit kohlensaurem Kalk oder Magnesia; oder Chlormagnesium, oder schwefelsaure Magnesia; oder endlich eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Chlormagnesium und Kalk. Mit Sägespänen, welche lockernd wirken sollen, werden diese Mischungen in die Reinigungsapparate gebracht, nachdem sie sich mit Ammoniak und sonstigen Verunreinigungen des Leuchtgases gesättigt haben, mit Wasser ausgelaugt und auf schwefelsaures Ammoniak verarbeitet. Ein großer Theil des durch Auslaugen der Laming'schen Masse gewonnenen Rohsalzes wird als „Rohammoniak" von englischen Fabriken nach Deutschland exportirt. Es enthält dieses Product oft erhebliche Mengen von Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) und unzersetztem Eisenvitriol.

Märcker wies vor einigen Jahren auf dies unter Umständen schädlich auf die Vegetation wirkende Nebenproduct englischer Leuchtgasfabriken hin und veröffentlichte die folgende Analyse*) einer von ihm untersuchten Probe Rohammoniak:

Feuchtigkeit	8·7	Proc.	
Schwefelsaures Ammoniak . .	17·8	„	= 5·3 Proc. Stickstoff
„ Eisenoxydul . .	15·6	„	
Unlösliche stickstoffhaltige Verbindungen, Eisencyanür ꝛc. . .	5·4	„	= 1·8 „ „
Schwefel	10·7		
In Alkohol und Aether löslich (Sulfocyanverbindungen) . .	1·2	„	
Eisenoxydul und Schwefeleisen .	22·3	„	
Kalk, organische Substanzen . .	14·8	„	
Sand, Thon	3·5	„	
	100·0	Proc.	

Unverbrennlicher Rückstand . .	26·36	Proc.
Gesammtstickstoff	7·1	„

Märcker beurtheilt das Rohammoniak wie folgt:

Der in löslicher Form im Rohammoniak enthaltene Antheil an Schwefelcyanverbindungen scheint nicht so groß zu sein, daß daraus nachtheilige Folgen für das Pflanzenwachsthum zu befürchten wären. Dagegen enthält dasselbe in bedeutender Menge schwefelsaures Eisenoxydul, eine Verbindung, deren schädlicher

*) Biedermann's Centralblatt f. Agriculturchemie, 1. Bd., S. 275.

Einfluß auf die Vegetation bekannt ist; die Menge desselben ist so bedeutend, daß man a priori vor einer Anwendung des Rohammoniaks als Kopfdüngung oder während des Keimprocesses warnen kann. Der in dem Präparat enthaltene Stickstoff ist nur zum Theil in Form von Ammoniak, im Uebrigen in unlöslichen, schwer zersetzbaren Stickstoffverbindungen vorhanden. Sollte sich Rohammoniak als Düngemittel Eingang verschaffen, so ist darauf zu dringen, daß der Preis desselben nicht nach dem Gehalte an Gesammtstickstoff, sondern nach dem Gehalte an „Ammoniakstickstoff“ allein normirt wird. Der reiche Gehalt an Eisen veranlaßt bei einer etwaigen Mischung mit Superphosphat ein Zurückgehen der löslichen Phosphorsäure, weshalb man Rohammoniak entweder überhaupt nicht mit Superphosphat ausstreuen darf, oder wenigstens die Mischung unmittelbar vor dem Ausstreuen bewerkstelligen und jedenfalls ein längeres Lagern dieser Mischung vermeiden sollte.

Unter dem Namen „braunes schwefelsaures Ammoniak“ ist ferner — ebenfalls von England aus — ein Product in den Handel gekommen, welches mit großen Mengen Rhodanammonium verunreinigt war, oder vielmehr wesentlich aus diesem bestand. C. Schumann fand eine solche Waare wie folgt zusammengesetzt:

4·86	Proc.	Wasser,
14·87	„	Schwefelsaures Ammoniak,
73·94	„	Rhodanammonium,
6·23	„	in Wasser Unlösliches (Sand, Eisenoxyd 2c.),
99·90	Proc.	

Es ist seitens der Düngerfabrikanten auf eine Verunreinigung des schwefelsauren Ammons mit Rhodanammonium sorgfältig Acht zu geben, da diese Verbindung — wie es zuerst von Nobbe nachgewiesen, darauf auch von C. Schumann und vom Verfasser bestätigt wurde — selbst schon bei sehr geringen Mengen eine höchst giftige Wirkung auf die Pflanzen ausübt. Einen Gehalt an Rhodanammonium erkennt man in dem schwefelsauren Ammoniak sehr leicht an der blutrothen Färbung, welche eine mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung des Salzes auf Zusatz von Eisenchlorid annimmt.

Außer in dem Theerwasser der Gasfabriken ist auch in den Verbrennungsgasen der Steinkohlen eine reiche, bis jetzt aber noch nicht ausnutzbare Quelle von Ammoniak geboten.

Bei einem mittleren Stickstoffgehalt der Steinkohle von 0·8 Proc. = 1 Proc. Ammoniak resultiren z. B. aus den 2000 Millionen Centner Kohlen, die jährlich in Großbritannien verbrannt werden, 20 Millionen Centner Ammoniak!

Schon Liebig hat auf diese Quelle hingewiesen, und mehrere Vorschläge sind bereits zu deren Ausbeutung gemacht worden. Man hat versucht, das Ammoniak der Verbrennungsgase mittelst Gyps, verwittertem Schwefelkies, der Rückstände der Chlorentwickelung, mittelst Schwefelsäure, Salzsäure 2c. zu verdichten, oder durch Zusatz von Kochsalz, chlormagnesiumhaltiger Mutterlaugen 2c.

zu den Kohlen das Ammoniak sofort als Salmiak aufzufangen; allein es ist bislang nicht gelungen, die technischen Schwierigkeiten, welche sich der Ausführung solcher Vorschläge entgegengestellt haben, zu überwinden.

Eine andere reiche Ammoniakquelle, die aber ebenfalls wenig zu benutzen ist, bietet sich in gefaultem Harn, der in 1000 Theilen bis zu 20 Theile Stickstoff in Form von kohlensaurem Ammoniak (durch Zersetzung des Harnstoffes entstanden) enthält. Eine Million Menschen könnten im Harnstoff allein jährlich eine Quantität gebundenen Stickstoffs liefern, welche 100 000 Ctr. Ammoniak entspricht*), wenn sämmtlicher Harn aufgefangen und verarbeitet werden könnte. Das Sammeln des Harns in möglichst unverdünntem Zustande aber hat, wie leicht einzusehen, seine größten Schwierigkeiten.

In neuerer Zeit hat man in Paris es unternommen, Ammoniak aus Harn zu gewinnen. Der Cloakeninhalt wird zunächst nach Vilette geschafft und von da in die großen im Gehölz von Bondy angelegten Becken gepumpt. Hier scheiden sich die festeren, später zur Poudrettenfabrikation dienenden Theile von der überstehenden Flüssigkeit, welche man in andere Behälter abzieht und faulen läßt. Nach Ablauf weniger Wochen hat der in dieser Flüssigkeit („Eaux vannes“) enthaltene Stickstoff sich in kohlensaures Ammoniak verwandelt (Alexander Müller), welches man durch Destillation abtreibt und in Schwefelsäure auffängt. Die rohen dünnen Salzlösungen werden zunächst in den kupfernen Dampfkesseln bis auf 20 bis 24° B. concentrirt, indem man den daraus entwickelten Wasserdampf zum Betrieb der Destillirapparate für die Eaux vannes benutzt. Die weitere Abdampfung geschieht in tiefen kupfernen Kesseln von 500 Liter Inhalt und wird so lange fortgeführt, bis der größte Theil des schwefelsauren Ammoniaks schon während des Siedens in Form einer nicht sehr ansehnlichen, körnigen Krystallmasse zur Abscheidung gelangt ist. Den Rest läßt man in bleiernen Gefäßen auskrystallisiren.

Auch in Stockholm**) besteht eine Fabrik, welche schwefelsaures Ammoniak aus gefaultem Harn gewinnt.

Das aus den verschiedenen Rohmaterialien und nach den verschiedenen Methoden gewonnene schwefelsaure Ammoniak, welches als Düngesalz mit einem Gehalt von durchschnittlich 94 Proc. reinem Ammonsulfat, entsprechend 20 Proc. Stickstoff, in den Handel kommt, stellt eine weiße, bald fein, bald grob krystallisirte, mitunter auch schmutzig grau oder durch empyreumatische Stoffe bräunlich gefärbte Salzmasse dar.

Die Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak, früher nur in England lebhaft betrieben, hat in den letzten Jahren auch in Deutschland größere Dimensionen angenommen, doch müssen immer noch große Quantitäten dieses Salzes aus England und in neuester Zeit auch aus Rußland importirt werden, um den inländischen Bedarf zu decken.

---

*) Knapp, a. a. O., S. 530.

**) W. Cohn, Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung v. J. 1873, Bd. III, Abthl. 1, Heft 3, S. 218.

Nach einer ungefähren Schätzung soll die Production von schwefelsaurem Ammoniak im Jahre 1871 bereits betragen haben*):

England jährlich	400 000 Ctr.
Frankreich	250 000 „
Holland und Belgien.	50 000 „
Deutschland	100 000 „
Die übrigen europäischen Länder . .	50 000 „
Im Ganzen	850 000 Ctr.

III. Blutmehl, Fleischmehl, Ledermehl.

Die Fabrikation von Blutmehl hat zur Zeit nur noch einen geringen Umfang und kann überhaupt nur da mit Vortheil betrieben werden, wo Gelegenheit gegeben ist, sehr große Quantitäten frischen Blutes zu sammeln.

Das Verfahren der Blutmehlbereitung**) ist einfach. Ein hölzerner Bottich oder eiserner Kasten, in welchem etwa 15 cm über dem Boden ein mit einem weitlöcherigen Gewebe oder mit Weidenhorde bedeckter Siebboden angebracht ist, wird mit Blut gefüllt und dieses durch Dampfeinströmung unter kräftigem Umrühren erhitzt. Den Dampf läßt man durch ein nahe über dem Siebboden horizontal umgebogenes und mit Löchern versehenes Rohr einströmen. Nachdem das Bluteiweiß vollständig geronnen ist, stellt man den Dampf ab und läßt das schwachröthlich gefärbte Blutwasser durch einen am Boden des Gefäßes angebrachten Hahn abfließen.

Das letztere darf nur noch ungefähr 4 Proc. trockenen Rückstand (mit in 100 Theilen circa 11 Theilen Stickstoff) enthalten und wird beseitigt.

Das vollständig abgetropfte Gerinnsel wird in Trockenstuben getrocknet, und darauf zu einem feinen Pulver zermahlen.

Die Ausbeute beträgt 20 Proc. des frischen Blutes.

Das Blutmehl ist von rothbrauner Farbe und enthält 14 bis 15 Proc. Stickstoff.

Auf Grund einer von Payen***) gemachten Entdeckung läßt sich das Blutmehl auch in der folgenden sehr einfachen und von Heinson Huch in Braunschweig zuerst practisch durchgeführten Weise darstellen: Man vermengt das frische Blut mit 3 Proc. gebranntem Kalk, worauf dasselbe ohne Serumabscheidung zu einem Kuchen erstarrt, der ziemlich schnell und ohne Fäulniß und Stickstoffverlust an der Luft austrocknet, und ein geruchloses und sich gut conservirendes Pulver liefert. K. Birnbaum fand, daß schon ein Zusatz von 1·3 Proc. Kalk für diesen Zweck ausreichend ist. Kalbsblut, das sich selber überlassen wurde, bis es an der Luft getrocknet war, hinterließ einen Rückstand von 11·17 Proc. Stick-

*) W. Cohn, Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung vom Jahre 1873, Bd. III, Abthl. 1, Heft 3, S. 218.

**) A. Rümpler, Käufl. Düngestoffe, S. 89.

***) Dingler's Journ. 130, 385.

stoffgehalt; auf dem Wasserbad eingedampftes Kalbsblut lieferte einen Rückstand mit 13·6 Proc. Stickstoff, während das mit 1·34 Proc. Kalk versetzte Blut einen Rückstand mit 15·14 Proc. Stickstoff ergab*).

In ähnlicher Weise wie das Blut wird auch das Fleisch gefallener Thiere, Lungen und andere Eingeweidetheile zu einem Streudünger verarbeitet. Die längere Zeit gekochten Massen, welche meist etwas Fett als Nebenproduct gewinnen lassen, werden scharf getrocknet und zermahlen. Der Stickstoffgehalt des Fleischmehls ist gleich dem des Blutmehls.

Die Verarbeitung der Lederabfälle, des abgetragenen Sohlenleders ꝛc. hat einige Schwierigkeit. Durch Behandeln mit gespannten Wasserdämpfen (s. unter Knochenmehl) hat man das Leder in eine die Pulverung ermöglichende Form zu bringen versucht, allein es verwandelt sich dasselbe bei der Einwirkung der Hitze und dem starken Dampfdruck zu einer fast breiigen Masse, welche die Apparate verschmiert.

Ein vorsichtiges Rösten des Leders führt eher zum Ziel.

M. Friedrich in Plagwitz-Leipzig hat eine zur Zerkleinerung des Leders dienende Maschine, einen sogenannten Reißwolf, construirt**). Derselbe beruht auf dem Princip des Carr'schen Desintegrators (s. S. 55) und weicht von diesem im Wesentlichen nur dadurch ab, daß jede einzelne Schlagstange noch mit einer Anzahl stählerner Zähne besetzt ist, wodurch zu der schlagenden Wirkung des Desintegrators noch eine schneidende und reißende hinzutritt.

Das scharf gedarrte Leder soll sich mit dieser Maschine leicht in ein Pulver verwandeln lassen.

Der Stickstoffgehalt des Leders beträgt 9 bis 10 Proc., doch kommen auch häufig Lederabfälle von nur 4 bis 5 Proc. Stickstoff vor.

C. Die stickstoff- und phosphorsäurehaltigen Düngemittel.

I. Peruguano.

Alexander v. Humboldt brachte im Jahre 1802 den ersten peruanischen Guano (huanu in der Sprache der Inkas) nach Deutschland und versuchte, ein Interesse für dieses den Peruanern seit Jahrhunderten bekannte und bei ihren Mais-, Kartoffeln-, Weizenculturen ꝛc. mit so außerordentlichem Erfolge benutzte Düngemittel zu erwecken. Der Guano blieb jedoch unbeachtet. Erst nachdem in den Jahren 1840 und 1841 größere Quantitäten nach England gelangt und dort mit großem Beifall aufgenommen waren, wurden im Jahre 1842 von der

*) Gefällige Privatmittheilung des Herrn Prof. K. Birnbaum.
**) Stohmann, Encyclopäd. Handbuch 3. Aufl., 2. Bd., S. 448.

Firma J. D. Mutzenbecher in Hamburg 10 000 Ctr. nach Deutschland gebracht. Im Königreich Sachsen wurden zuerst umfängliche Düngungsversuche damit angestellt, deren günstige Ergebnisse eine so ausgebreitete Verwendung dieses Düngemittels zur Folge hatten, daß der Verbrauch davon in Sachsen 10 Jahre später sich schon auf 60 000 Ctr. belief und auch in der Rheinprovinz in ähnlicher Gradation gestiegen war.

In den letzteren Jahren sind mehr denn $1^1/_2$ Millionen Centner jährlich nach Deutschland und über 10 Millionen Centner nach Europa eingeführt worden.

Der Peruguano findet sich in Form einer braunen, eigenthümlich riechenden, leicht zu Pulver zerdrückbaren, mit wenigen härteren Knollen untermischten Masse innerhalb des regenlosen Gürtels (zwischen 13 bis 20° südl. B.) an der Küste von Peru, vorzüglich auf den kleinen peruanischen Küsteninseln abgelagert.

Der Ursprung dieser Ablagerungen ist leicht nachzuweisen. Noch heute bauen auf jenen Stätten Seevögel ihre Nester und verzehren dort ihre Nahrung, und der regelmäßige und hohe Gehalt des Peruguano an Harnsäure giebt uns den sichersten Beweis, daß jene Ansammlungen hauptsächlich aus Vogelexcrementen bestehen, zu denen sich außerdem noch Federn, Eier, Leichen von Fischen, Vögeln, Seelöwen &c. gesellt haben.

Im Laufe der Jahrhunderte (vielleicht mehr denn tausend Jahre sind die meisten Guanolager alt) haben jene Ansammlungen thierischer Stoffe die Beschaffenheit eines Kothes vollständig verloren und sind in eine trockene Ablagerung von Stoffen bestimmten chemischen Gehaltes übergegangen. Wenn auch in jener regenlosen Zone die frischen Auswurfstoffe der Vögel und die verschiedenen Thiercadaver an der heißen Sonne sofort austrockneten und dadurch ihrer Zersetzung entzogen wurden, so haben andererseits doch die für jene Zone charakteristischen monatelang anhaltenden sogenannten Winternebel im Verein mit dem nächtlichen Thau und dem beim Wellenschlag gegen die Granitwände der Inseln entstehenden Wasserstaub soviel Feuchtigkeit auf die getrockneten Massen getragen, daß nicht nur eine chemische Veränderung der an sich leicht zersetzbaren Thierstoffe, sondern auch eine für Krystallisationen und Concretionen genügende Beweglichkeit der Zersetzungsproducte ermöglicht wurde. Sogar eine merkliche Wanderung löslicher Verbindungen aus den untersten und den obersten Schichten in die mittlere Schicht der Lager scheint stattgefunden zu haben.

Unter den jedenfalls sehr complicirten Zersetzungsvorgängen der Guanomassen ist besonders die nachgewiesenermaßen vor sich gegangene Zersetzung der Harnsäure hervorzuheben, an welcher die Excremente fleischfressender Vögel so reich sind, daß nach einigen Angaben die Trockensubstanz der Ausscheidungen fast ganz und gar aus Harnsäure besteht. Während in den frischen Vogelexcrementen die Harnsäure als der einzige stickstoffhaltige Körper vorkommt, findet man im Guano den Stickstoff in Form von kohlensaurem, oxalsaurem, harnsaurem, phosphorsaurem, schwefelsaurem, humussaurem Ammoniak, sowie in Form von Guanin (einer organischen Base), Salpetersäure und unzersetzter Harnsäure. Offenbar ist das Ammoniak aus der Harnsäure entstanden, indem letztere — nach Analogie chemisch ihr sehr nahe stehender Verbindungen — zunächst in Harnstoff und Oxal-

säure zerfallen ist*). Der Stickstoff des Harnstoffes geht aber bekanntlich sehr leicht in Ammoniak über und das letztere hat in der Oxalsäure, die aus Harnsäure entstanden, ferner in der noch unzersetzten Harnsäure, sowie den als Zersetzungsproducte der organischen Massen auftretenden Humussäuren, der Kohlensäure etc. die zur Salzbildung erforderlichen Säuren gefunden. Geringe Mengen des Ammoniaks haben sich ferner zu Salpetersäure oxydirt.

In Folge der Befeuchtung der Guanolager ist eine Flüssigkeitsströmung von den oberen nach den unteren trockenen Schichten entstanden, worauf dann die brennende Sonne wieder einen Strom in entgegengesetzter Richtung, einen Flüssigkeitsstrom aus den unteren Schichten nach der Verdunstungsoberfläche, bewirkt hat. Hierdurch sind den löslichen Verbindungen der Guanomassen Ortsveränderungen möglich gewesen, es haben sich Krystallisationen und Concretionen, aus verschiedenen Salzen bestehend, bilden können. Wie ungemein langsam aber diese Bildungen, die als sogenannte „Knollen" in der Handelswaare vorkommen, entstanden sind, ergiebt sich daraus, daß wirkliche Concretionen, die in ihrer Zusammensetzung von dem pulverigen Guano abweichen, nur in den mittleren und unteren Guanoschichten vorkommen. Die Knollen des aus den oberen Schichten geförderten Guano zeigen keinen anderen Gehalt als das sie begleitende Mehl und sind nur zufällig der Zertrümmerung beim Abbau entgangen. In den mittleren gelben, meist am höchsten geschätzten Schichten bestehen die (meist runden) Knollen in der Regel aus Anhäufungen um einen inneren krystallinischen Kern, der sich als wahre Concretion kund giebt und meistens aus oxalsaurem, harnsaurem oder kohlensaurem Ammoniak besteht.

In den unteren braunen Bänken dagegen, welche im Ganzen weniger Stickstoffverbindungen und mehr Erd- und Alkalisalze enthalten, findet man die härtesten Knollen, welche von den um Krystallisationspunkte gesammelten fixen Salzen, unter denen das Kochsalz und das schwefelsaure Kali eine hervorragende Rolle spielen, gebildet sind**).

Als Beispiel der Zusammensetzung der Guanoknollen seien die folgenden Analysen angeführt***):

1. Guanoknollen von Karmrodt untersucht:

Schwefelsaures Kali	7·49	Proc.
Phosphorsaures Kali	9·52	„
„ Natron	9·08	„
„ Ammoniak	7·57	„
Schwefelsaurer Kalk	3·40	„
Harnsaures Ammoniak	4·09	„
Kleesaures Ammoniak	41·28	„
Stickstoffhaltige organische Substanz	10·17	„
Wasser	7·40	„
	100·00	Proc.

*) Siehe A. Meyer, Lehrb. d. Agriculturchemie II, 2. Aufl., S. 256.
**) L. Meyn, Aufklärungen über den Guanohandel, S. 22.
***) Heiden, Düngerlehre II, S. 250.

2. Guanoknollen von Phipson untersucht:

Ammoniumoxyd	29·76	Proc.
Kalk	6·02	"
Magnesia	Spur	
Wasser	11·00	"
Kohlensäure	51·53	"
Phosphorsäure	0·60	"
Harnsaure Alkalien	1·09	"
Schwefelsäure und Chlor	Spur	
	100·00	Proc.

3. Guanoknollen von Kraut untersucht:

Schwefelsaures Kali	45·64	Proc.
" Natron	13·22	"
" Ammoniak	10·23	"
Oxalsaures Ammoniak	9·14	"
Phosphorsaures "	16·87	"
Organische Substanzen	0·94	"
Unlösliches	1·90	"
Wasser	2·06	"
	100·00	Proc.

Die untersten Schichten der Guanolager sind sehr fest in Folge des stetigen Druckes und dunkelbraun durch die vorgeschrittene Zersetzung und Bildung humoser Stoffe gefärbt, während die mittleren Schichten heller sind und oft durch die Nebenlagerung verschiedener Stoffe und die darin enthaltenen Krystallisationen und Concretionen ein sehr verschiedenfarbiges Aussehen haben. Die obersten Schichten, welche als „surface Guano" bekannt und weniger geschätzt sind, zeigen eine mehr graue, an den feuchteren Stellen dunkelbraune Färbung.

Erwägt man die Ungleichheit, welche sich in den verschiedenen Schichtungen der Guanolager, sowohl der äußeren Beschaffenheit als auch dem chemischen Gehalte nach, kundgiebt, so erscheinen die Schwankungen im Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt kleinerer Partien des in den Handel kommenden Guano keineswegs auffallend; ja es dürfte sogar der andererseits sehr gleichmäßige Durchschnittsgehalt größerer Guanoposten, wie solcher mehrfach constatirt wurde, als eine auffallende Thatsache bezeichnet werden.

Diese verhältnißmäßig constante Durchschnittszusammensetzung größerer Guanoquantitäten erklärt sich jedoch aus dem planmäßig betriebenen Abbau der Guanolager und der bei der Verladung stattfindenden Mengung der Massen.

Der Guano wird nämlich, wie L. Meyn*) darüber berichtet, mit allen seinen Schichten gleichmäßig abgebaut, indem die Arbeiter (zum Theil chinesische Sclaven) die ganze vor ihnen stehende Wand des Anbruches wegräumen müssen. Dabei werden zum Theil die unteren Schichten mit Pulver geschossen, um die oberen zum Fall zu bringen, und wird straßenförmig, aber doch immer so gear-

*) A. a. O., S. 23.

beitet, daß möglichst alles bereits zu Fall gebrachte von dem Arbeiter zertreten wird. Nach diesem ersten Stadium der Vermengung erfolgt ein zweites durch das Einfüllen in die Sturzkarren. Die Sturzkarren gehen auf Eisenbahnen, von Maulthieren gezogen, nach den Ladeplätzen, auf denen das Product der verschiedenen Arbeiter durcheinander gemengt wird. Das Laden geschieht durch große Segeltuchschläuche, die oben in einen Holztrichter enden. Durch diese Schläuche fällt von oben herab der Guano in das darunter liegende Schiff, und wird hier — gewöhnlich von Indianern, die übrigens in der von Guanostaub erfüllten Atmosphäre höchstens eine halbe Stunde aushalten können — vertheilt und ausgebreitet. Eine abermalige Mischung erfolgt dann wieder im Entlössungshafen, denn hier wird das Schiff, dessen Ladung mehr oder weniger durch horizontale Ausbreitung geschah, wieder senkrecht angebrochen, damit eine Vertiefung entsteht, in welche man die Masse der Lockerung wegen kann hinunterstürzen lassen. So kommen auch hier wieder mehrere Horizontallagen gleichzeitig zum Absturz, werden unter den Füßen zertreten, gemengt und in Säcke gefüllt.

Der constante Durchschnittsgehalt größerer Guanoquantitäten erscheint hiernach nicht mehr auffallend.

Um ein Bild von der Zusammensetzung des Peruguano zu geben, sei die folgende ausführliche Analyse von Karmrodt*) angeführt:

1. In Wasser leicht lösliche Bestandtheile:

Harnsaures Ammoniak	12·74
Oxalsaures Ammoniak	13·60
Stickstoff- und schwefelhaltige organische Substanzen	3·61
Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (?)	4·00
Phosphorsaures Ammoniak	0·90
Schwefelsaures „	1·82
Chlorammonium	1·55
Schwefelsaures Kali	3·30
Chlornatrium	2·44
	43·96

2. In Wasser schwer löslich, löslich in Salzsäure, resp. Alkohol und Aether:

Harnsäure	21·14
Harz	1·11
Fettsäure	1·60
Stickstoff- und schwefelhaltige organische Substanzen	2·29
Phosphorsaurer Kalk	18·22
Phosphorsaures Eisenoxyd	1·04
Kieselerde	0·64
	46·04

Beim Verbrennen hinterläßt der Guano ungefähr 30 bis 33 Proc. Asche,

*) Heiden, Düngerlehre.

deren Farblosigkeit man als ein Zeichen der Unverfälschtheit des Peruguano gelten zu lassen pflegt. Welch zweifelhaften Werth jedoch dies Kriterium hat, ergiebt sich aus einer Mittheilung von F. Jean*), nach welcher in neuester Zeit von England aus ein Fälschungsmittel für Peruguano in den Handel kommt, welches wesentlich aus Gyps und circa 22 Proc. phosphorsaurem Kalk besteht, eine dem Guano täuschend ähnliche Färbung besitzt und beim Verbrennen eine weiße Asche hinterläßt. Verfälschungen des Peruguano — welche übrigens in letzterer Zeit verhältnißmäßig selten vorgekommen sind — können nur durch eine chemische Untersuchung nachgewiesen werden.

Den Durchschnittsgehalt des Peruguano giebt E. Heiden**) als Mittel aus sehr vielen Analysen wie folgt an:

Wasser	14·8	Proc.
Organische Substanz	52·4	"
Stickstoff	14·4	"
Phosphorsäure	13·5	"
Kalk	11·0	"
Magnesia	1·2	"
Schwefelsäure	2·1	"
Chlor	1·2	"
Kali	2·3	"
Natron	1·3	"
Eisenoxyd	0·3	"

Der in diesen Durchschnittszahlen angegebene Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt scheint dem wahren Mittel der früheren Guanoimporte jedoch nicht zu entsprechen, denn in demselben Jahre, in welchem jene Zahlen von Heiden veröffentlicht wurden, ergaben die in der Fabrik von Ohlendorff u. Co. zur Fabrikation des aufgeschlossenen Peruguano verwendeten Guanomassen einen Durchschnittsgehalt von 12·06 Proc. Stickstoff und 12·32 Proc. Phosphorsäure***), und da die zur Berechnung dieses Gehaltes benutzten Analysen mit Durchschnittsproben aus je 2000 Ctr. (im Ganzen circa 48000 Ctr.) gesiebten Guanos angestellt wurden und die Schwankungen in den einzelnen Resultaten sehr gering waren, so dürfte man wohl

12·06 Proc. Stickstoff und
12·32 " Phosphorsäure

als den thatsächlichen Durchschnittsgehalt des rohen Peruguano, wie er Mitte der sechziger Jahre importirt wurde, annehmen.

Auf den Gehalt des jetzt in den Handel kommenden rohen Peruguano können diese Zahlen jedoch nicht bezogen werden, weil die alten bekannten Lager auf den Chinchasinseln, welche nahezu 3 Jahrzehnte lang Europa mit Peruguano versorgt haben, seit einigen Jahren bis auf einen kleinen Rest bereits erschöpft sind und man jetzt andere Lager in Abbau genommen hat.

---

*) Mittheilungen des Centralvereins f. Braunschweig 1876.

**) E. Heiden, Düngerlehre II, S. 253.

***) L. Meyn, Aufklärungen über den Guanohandel, S. 75.

Die peruanische Regierung sandte vor einigen Jahren eine Reihe von Expeditionen zur Erforschung neuer Guanolager aus, indem sie namentlich die Untersuchung der Guanolager südlich von Iquique, welche sich in zahlreicher Menge an der regenlosen Küste finden, bezweckte.

Von dem peruanischen Gesandten in London, P. Galvez, ist im October 1873 eine nach den vorgenommenen Untersuchungen zusammengestellte Liste aller Orte von Peru veröffentlicht, an welchen man Ablagerungen von Guano aufgefunden hat *).

Von den 45 in dieser Liste benannten Guanolagern sind besonders die folgenden hervorzuheben:

Punta de Lobos, Pabellon de Pica, Bahia de la Independentia, Islas de Guanapé, Isla de Macabi, Islas de Lobos de Afuena, Islas de Lobos de Tierra, Punta de Patache, Bahia de Chipana **).

Von diesen Ablagerungen sind mehrere einer genauen Ausmessung unterworfen und die Guanovorräthe bestimmt worden:

Auf Chipana zu	89 500	Cubikmeter,
„ Huanilles zu	700 000	„
„ Punta de Lobos zu . .	1 601 000	„
„ Pabellon de Pica zu . .	5 000 000	„
„ Patache zu	125 000	„
„ Chanavoja zu	150 000	„
„ Patillos zu	16 000	„
	7 681 500	Cubikmeter.

Im Mittel hat 1 cbm $1^1/_3$ Ton (26·6 Ctr.) Gewicht ergeben; aber nur zu 1 Ton im Minimum veranschlagt würden diese Lager schon ein Quantum von 7 680 500 Tons oder reichlich 153 Mill. Centner repräsentiren. Selbst die genaueste Ausmessung wird zwar bei der Unmöglichkeit, die Bodenconfiguration unter der Guanodecke, die Höhe der Felskämme, die Tiefe der Einsenkungen u. a. sicher zu erkennen, immer nur eine sehr unsichere Schätzung bleiben, es spricht aber für die große Vorsicht der mit diesem Geschäfte betrauten Ingenieure, daß ihre Schätzungen gewöhnlich von der Wirklichkeit weit übertroffen worden sind. So folgerte M. Elias aus seinen im Jahre 1853 vorgenommenen Untersuchungen, daß die Restvorräthe der Chinchainseln den Export noch acht Jahre befriedigen würden; in der That aber haben sie noch 18 Jahre den Bedarf gedeckt. So bestimmte M. Davis die Guanoablagerungen der Macabi- und Guanapéinseln zu 45 Mill. Centner; von diesen sind seit dem Jahre 1870 gegen 29 Mill. Centner zum Export gelangt, der Augenschein lehrt aber, daß die Lager noch lange nicht bis zur Hälfte erschöpft sind, sondern daß sie wahrscheinlicherweise das Doppelte der ursprünglichen Schätzung liefern werden.

*) Chemischer Ackersmann 1874, S. 162, daselbst aus der in Marseille erscheinenden landw. Zeitschrift „Le Cultivateur" mitgetheilt.

**) Eine große Anzahl der von diesen Fundstellen entnommenen Guanoproben ist von Professor Raimondi in Lima untersucht worden. Die vollständig mitgetheilten Analysen finden sich in den Landw. Jahrbüchern 1874, S. 624.

Andere Schätzungen sind allerdings auch weit über das Maß hinausgegangen. Andersen schätzte die Lager der Chinchainseln auf 99 Mill. Tons, Sennor José Vilba auf 47 Mill. Tons, während in Wirklichkeit nur 12 bis 15 Mill. Tons auf den Inseln gelegen haben*).

Die derzeitigen Importe von Peruguano stammen von den Guanapé-, den Lobos- und den Macabiinseln, ferner dem Vorgebirge Pabellon de Pica und der Independenzia Bay**).

Ueber die Guanapéinseln theilt L. Meyn***) das Folgende mit:

Die Guanapéinseln bilden eine Gruppe von zwei größeren und zwei kleineren Inseln, belegen zwischen 8° 32′ und 8° 36′ südl. Breite und 78° 55′ bis 78° 57′ westl. Länge von Greenwich. Sie liegen 6 bis 7 Seemeilen vom Festlande entfernt, welches hier mit Ausnahme des schroffen Vorgebirges Guanapé abhängige Ufer hat.

Der Ankerplatz liegt unmittelbar an der inneren Seite der beiden größeren Inseln, von denen die südlichste, die größte und höchste, etwa 540′ hoch, einen Guanovorrath von 150 000 Tons haben soll. Die schroffen Felsenufer, an denen das Meer aufbrandet, gestatten auch hier nur eine Verladung, wie bei den Chinchainseln, durch den leinenen Schlauch in die Boote und von da in die auf der Rhede ankernden Schiffe.

Die kleinere nördliche Insel, weniger schroff und hoch und mit geringerer Brandung, gestattet das Anlegen wenigstens der kleineren Schiffe, und da der Guano auf ihr an verschiedenen Stellen vertheilt liegt, nicht wie auf der südlichen ein zusammenhängendes Lager bildet, so findet auch die Einschiffung an verschiedenen Stellen statt.

Der Guanapéguano ist nach Meyn dunkel von Farbe, feucht, und zwar so feucht, daß er in ursprünglicher Beschaffenheit für den Gebrauch ungeeignet ist und jedenfalls erst getrocknet oder mit Schwefelsäure aufgeschlossen werden muß. Im Durchschnitt zahlreicher Analysen von Dr. Ruge enthielt der Guanapéguano

25	bis	30	Proc.	Wasser,
13	„	15	„	Phosphorsäure,
9	„	10	„	Stickstoff,
1	„	2	„	Sand.

Weitere Analysen des Guanapéguano liegen vor von L. Brunner (Proben 1 und 2), E. Güntz (Probe 3), Nette (Probe 4), A. Wolf (Probe 5), Krocker (Probe 6), welche die folgenden Zahlen angeben†):

*) L. Meyn, Die richtige Würdigung des Peruguano, S. 25.

**) Gefällige Privatmittheilung der Herren Ohlendorff u. Co.

***) L. Meyn, Die richtige Würdigung des Peruguano in der Landwirthschaft, S. 32.

†) Jahresbericht der Agriculturchemie 1870 bis 1872, S. 190.

Nr. 1 bis 5 sind verschiedenen Schiffsladungen entnommene, auf der Versuchsstation Pommritz untersuchte Proben.

	Nr. 1 Proc.	Nr. 2 Proc.	Nr. 3 Proc.	Nr. 4 Proc.	Nr. 5 Proc.	Nr. 6 Proc.
Wasser	16·28	22·42	19·74	24·69	24·97	13·730
Organische Substanzen und Ammoniaksalze	35·64	37·02	31·56	39·84	37·63	48·800
Mineralstoffe	47·08	38·07	48·70	35·47	37·40	36·470
und zwar:						
Eisenoxyd	0·63	0·37	0·73	0·36	0·16	0·307
Kalkerde	12·51	11·36	9·05	11·27	11·42	11·719
Magnesia	1·38	0·68	0·81	0·40	0·72	0·774
Kali	2·54	4·60	}	3·91	}	2·647
Natron	3·79	2·52	} 9·24	2·03	} 7·15	2·533
Chlor	2·13	0·47	}	0·38	}	1·955
Schwefelsäure	4·52	3·17	}	1·94	2·85	0·243
Phosphorsäure	14·73	13·81	11·92	13·30	13·20	15·499
Sand (und Kieselerde)	7·25	1·15	16·95	1·87	2·06	1·341
Gesammt-Stickstoff	8·72	9·55	8·64	9·75	9·75	12·761*)
Stickstoff in Form von kohlensaurem Ammoniak	0·59	1·19	—	—	—	
Stickstoff in Form von anderen Ammoniaksalzen	4·45	6·32	—	—	—	
Phosphorsäure in Wasser löslich. .	3·19	5·30	4·51	4·37	—	

Ueber den Gehalt des Guano von Pabillon de Pica, von Punta de Lobos und Huanillos geben die der königlichen Ackerbaugesellschaft zu London vom Secretär der königlichen Admiralität als authentische Proben jener Lager übersendeten Guanos, welche von Völcker analysirt wurden, Aufschluß.

---

*) Stickstoff in einer anderen Probe 14·09 Proc.

Völcker fand in diesen Proben das Folgende*):

Lagerstätten der Guanosorten	Stickstoff Proc.	Gesammt-Phosphorsäure unlöslich Proc.	Lösliche Phosphorsäure Proc.	Sand Proc.	Wasser Proc.	Salpetersäure Proc.
Pabillon de Pica:						
1. Bei La Cueva, 25 Fuß unter der Oberfläche entnommen	9·8	13·5	1·8	9·6	3·2	0·01
2. Bei San Lorenzo, 15 Fuß tief entnommen	9·2	14·1	1·7	2·2	5·5	0·61
3. Bei La Barloventa (weißer Guano) von der Oberfläche eines großen Lagers	15·1	11·7	1·7	6·0	4·1	0·04
4. Bei Cueva del Rinconada, von der Oberfläche eines wahrscheinlich mehr als 100 Fuß tiefen Lagers	11·0	14·7	3·5	2·3	9·2	0·90
5. Bei Cueva del Rinconada, 50 Fuß tiefer als Nr. 4	6·6	15·3	3·2	1·6	6·7	1·20
Punta de Lobos:						
1. 5 Fuß unter der Oberfläche entnommen	6·6	15·3	3·2	2·8	14·5	3·40
2. 40 Fuß unter der Oberfläche entnommen	10·0	11·0	1·2	1·4	14·1	3·50
3. 8 Fuß unter der Oberfläche entnommen	2·6	10·9	0·4	27·9	4·8	0·3
Huanillos:						
1. 5 Fuß unter der Oberfläche entnommen	10·4	15·6	5·3	3·6	8·2	2·9
2. 10 Fuß unter der Oberfläche entnommen	7·5	15·3	1·5	5·9	5·3	2·5
3. 13 Fuß unter der Oberfläche entnommen	6·7	12·9	1·6	2·6	15·4	0·3
4. 19 Fuß unter der Oberfläche entnommen	6·7	16·6	1·4	3·6	12·7	0·4
5. 40 Fuß unter der Oberfläche entnommen	8·8	14·3	3·3	3·4	8·7	1·1

Zu diesen Analysen bemerkt Völcker Folgendes:

Die Guanos von Pabillon de Pica enthalten sehr wenig Feuchtigkeit, sind hellbraun und von gleichartiger pulveriger Beschaffenheit. Nr. 3 ist heller in Farbe als die übrigen, und erweist sich als besonders reich an Stickstoff. Er ist

*) Chem. Ackersmann 1874, S. 190, daselbst aus Agricultural Gazette.

allem Anschein nach eine verhältnißmäßig jüngere Ablagerung, und stellt sich dem besten alten Chinchainsel-Guano vortheilhaft zur Seite.

Der Gehalt an Stickstoff in den vier anderen Mustern variirt von 6·6 bis 11 Proc. und an Sand von 1·5 bis 9·5 Proc. Dieselben enthalten demnach nicht so viel Stickstoff als der alte Chinchaguano enthielt, und wenngleich trocken und pulverig und ohne harte Klumpen, sind sie doch geringer als letzterer, während drei von den Mustern in Bezug auf Gehalt dem Standard-Guanapé beinahe gleichkommen, ja demselben hinsichtlich ihrer äußeren Beschaffenheit vorzuziehen sind.

Die alkalischen Salze schwanken von 9 bis 23 Proc., entsprechend einem größeren oder geringeren Kochsalzgehalte.

Das Lager von Punta-de-Lobos-Guano enthält 8 Fuß unter der Oberfläche (Nr. 3) eine bedeutende Beimengung von Sand (28 Proc.) und gleicher Weise eine große Portion an alkalischen Salzen (27 Proc.), demzufolge ist es ganz arm an Stickstoff (2·6 Proc.); 5 Fuß unter der Oberfläche ergab das Muster 6·5 Proc. Stickstoff und bis 40 Fuß 10 Proc.

Das 40 Fuß tiefe Lager ist trockener und schöner Guano. Dieser ist viel trockener als Guanapéguano und enthält so wenig Sand und ebensoviel Stickstoff als Guanapéguano im Durchschnitt. Bemerkenswerth sind noch die bedeutenden Mengen von salpetersauren Verbindungen, welche in den Mustern 1 und 2 gefunden wurden.

Die Huanillos-Guano-Muster waren alle trocken und pulverförmig, sowie von heller brauner Farbe. Der Gehalt an Stickstoff variirt in den verschiedenen Mustern in runden Zahlen von 7 bis 10 Proc., und an Sand von 2·5 bis 6 Proc.

Der Gehalt der vorgefundenen, in Wasser löslichen, mit Alkalien verbundenen Phosphorsäure in Nr. 1 ist, wie ersichtlich, bedeutend, da sie ungefähr 11·5 Proc. löslichem phosphorsaurem Kalk gleichkommt. Die Muster Nr. 2, 3 und 4 sind ebenfalls reicher an phosphorsaurem Kalk, aber ärmer an Stickstoff als Chinchainsel-Guano. Die Muster 1 und 2 enthalten ziemliche Mengen von salpetersauren Verbindungen.

Noch ist zu bemerken, daß auch hier die alkalischen Salze des Guano zwischen 16 und 26 Proc. betrugen, also auf eine außergewöhnliche Höhe steigen; sie bestehen vorherrschend aus Kochsalz, schwefelsaurem Natron und Kali, phosphorsauren Alkalien mit größeren oder geringeren Mengen von salpetersauren Salzen. Da diese letzteren für den landwirthschaftlichen und commerciellen Werth eines Düngers von Bedeutung sind, so wurde bei der Untersuchung der in Rede stehenden Guanosorten auch auf sie specielle Rücksicht genommen und deren Gehalt an Salpetersäureanhydrit bestimmt. Es ergab sich hierbei, daß, während einige der Muster nur Spuren von dieser Säure enthalten, andere in ihrem Gehalte von 0·25 Proc. bis zu 1 Proc. variiren und noch andere bis zu der beträchtlichen Höhe von 2·5 bis 3·5 Proc. aufsteigen.

Das Vorkommen von Salpetersäure in diesen Ablagerungen hält Völcker sowohl vom praktischen als vom theoretischen Standpunkte aus für sehr interessant, indem dies etwas Licht auf die Formation der großen Lager von salpeter-

saurem Natron, welche in der Provinz Tarapaca und anderen Plätzen in Südperu vorkommen, werfe. Das salpetersaure Natron verdanke seinen Ursprung wahrscheinlich den stickstoffhaltigen organischen Bestandtheilen von Guanoablagerungen, welche im Laufe der Zeit der Einwirkung des Seewassers und der oxydirenden Wirkung der Atmosphäre ausgesetzt waren, und werde das Suchen nach Guanolagern vielleicht noch zur Entdeckung von ausgedehnten Salpeterablagerungen im Süden Perus führen.

Ueber den durchschnittlichen Gehalt des jetzt in den Handel kommenden Peruguano können die oben mitgetheilten Völcker'schen Analysen selbstverständlich keinen bestimmten Aufschluß geben, doch lassen sie erkennen, daß der Gehalt der jetzigen Guanoimporte je nach dem Lager, von welchem der Guano stammt, und je nach der relativen Menge, in welcher die höheren oder tieferen Schichten der Ablagerungen in der Handelswaare vertreten sind, ein ungemein schwankender sein muß.

Die Firma Ohlendorff u. Co. hat den noch im Jahre 1867 garantirten Stickstoffgehalt von 10 Proc. in ihrem aufgeschlossenen Peruguano jetzt auf 8 Proc., den Phosphorsäuregehalt von 10 Proc. auf 9 Proc. herabgesetzt. Wenn nun, wie aus den Analysen des in den Ohlendorff'schen Fabriken zur Verarbeitung kommenden Rohmateriales hervorgeht, der Stickstoff- und Phosphorsäuregehalt des Chinchainselguanos im Jahre 1867 durchschnittlich 12 Proc. betragen hat, so wird man wohl nicht sehr fehlgreifen, wenn man den Stickstoffgehalt des seit den letzteren Jahren zur Darstellung des aufgeschlossenen Peruguano verwendeten Rohguano im Durchschnitt zu 10 Proc., den Phosphorsäuregehalt zu 11 Proc. annimmt. Daß aber im Handel oft eine Waare vorkommt, deren Gehalt jene Durchschnittszahlen nicht erreicht, geht aus den in den letzteren Jahren veröffentlichten Guanoanalysen hervor, welche bisweilen einen Stickstoffgehalt von nur 6 und 7 Proc. nachgewiesen haben.

Ueber den Guanoverbrauch in den verschiedenen Ländern Europas giebt die folgende Notiz*) Aufschluß.

Laut Mittheilung des Herrn Toribio Sanz, Inspector-Fiscal für Europa, an seine (die peruanische) Regierung betrug der Absatz von Peruguano, soweit die Inspection davon Kenntniß hatte, im Jahre 1870:

in England	3 731 000	Ctr.
„ Frankreich	2 074 000	„
„ Mauritius	396 000	„
„ Deutschland	1 732 000	„
„ Belgien	1 571 000	„
„ Spanien	683 000	„
„ Holland	128 000	„
„ Italien	133 000	„
	10 448 000	Ctr.

*) Siebenter Bericht über rohen und aufgeschlossenen Peruguano von Ohlendorff u. Co. Dec. 1871, S. 8.

Von großem Interesse sind ferner die von W. Henneberg*) mitgetheilten ausführlichen Tabellen über Hamburgs Einfuhr und Ausfuhr von Peruguano und Guanophosphaten, aus denen sich ergiebt, daß die Guanoeinfuhr in Hamburg betrug:

im Durchschnitt der je fünf Jahre

1851 bis 1855	199 890	Ctr.
1856 „ 1860	487 315	„
1861 „ 1865	991 007	„
1866 „ 1870	882 754	„
im Jahre 1871	2 736 525	„
„ „ 1872	3 128 418	„

Sie hat sich mithin während des Zeitraumes 1851 bis 1870 von je 5 zu 5 Jahren in dem Verhältniß

1 : 2·4 : 5·0 : 4·4

verändert und in den Jahren

1871 den 13·7 fachen
1872 den 15·7 fachen

Betrag der Durchschnittseinfuhr von 1851 bis 1855 erreicht.

Das aus obigen Zahlen sich ergebende Zurückgehen der mittleren Jahreseinfuhr hat nach der von Henneberg eingezogenen Auskunft des handelsstatistischen Bureau seine hauptsächlichste Ursache in einem zeitweiligen Ueberfülltsein der Hamburger Guanolager, was die Importeure von weiteren Zufuhren zurückhielt.

Die Frage, wie lange noch eine Einfuhr von reichlich 10 Millionen Centner Peruguano jährlich nach Europa wird fortgesetzt werden können, ist nicht bestimmt zu beantworten, weil es so ungemein schwierig ist, selbst über die Größe der bis jetzt bekannten, mehrfach vermessenen und abgeschätzten Guanolager auch nur annähernd sichere Zahlen zu erhalten und andererseits die peruanische Regierung es nicht gern zu verrathen scheint, auf wie lange sie noch Aussicht hat, die Kosten ihres Staatshaushaltes durch den Guanoverkauf zu decken. Bei der schwachen Hoffnung, die man in Erwägung der Resultate bereits stattgefundener eifriger Durchforschung der Guanoregion auf noch neu zu entdeckende größere Lager setzen darf, ist aber wohl anzunehmen, daß in einigen Jahrzehnten die schon häufig ventilirte Frage nach dem Ersatz des Peruguano zu einer brennenden sich gestalten wird.

Daß die Industrie dann in der That gänzlich außer Stande sein sollte, den Ausfall an Stickstoff (für Phosphorsäure würde noch ausreichend gesorgt sein) aus anderen Quellen zu decken, ist nicht wohl anzunehmen, wenn auch andererseits die Schwierigkeit dieser Aufgabe nicht geleugnet werden kann.

Die aus der Verarbeitung von Gaswasser, thierischen Abfällen ꝛc. resul-

*) Journal f. Landwirthsch. 1874, S. 228.

tirende Production von Stickstoffdünger ist gegen den Guanoimport sehr gering und sie kann nicht beliebig gesteigert werden, weil die betreffenden Rohmaterialien Abfallproducte gewisser Industrien sind, die nicht um ihrer Abfälle willen ausgedehnt werden können.

Die Production von Fischguano und Fleischmehl, so berechtigte Hoffnungen auch an dieselbe zu knüpfen sind, hat bislang noch nicht im Geringsten das Bedürfniß nach Peruguano abzuschwächen und auf die Guanoimporte einzuwirken vermocht.

Außer in dem peruanischen Gebiete hat man zwar auch an den Küsten anderer Länder*) Guanolager aufgefunden, aber theils enthalten diese Ablagerungen keinen Stickstoff, weil sie ausgewaschen sind**), theils sind sie bereits zum größten Theil erschöpft, und leben nur noch mit ihren Analysen in den Lehrbüchern fort.

Es bliebe nur noch der Chilisalpeter als mögliches Ersatzmittel übrig, dessen Production jedoch um das Sechsfache gesteigert werden müßte, wenn diese im Stande sein sollte, den Guanostickstoff in quantitativer Beziehung zu ersetzen. Wie schwierig es aber ist, eine erhebliche Steigerung der Salpeterproduction zu bewirken, davon erhält man erst einen Begriff, wenn man sich ein Bild von jener in abgelegener Gegend, bei Mangel an Wasser, Brennmaterial und Arbeitern betriebenen höchst beschwerdevollen Industrie entwirft.

Die Aussicht, einen genügenden Ersatz für den Guanostickstoff schaffen zu können, scheint hiernach eine sehr geringe zu sein, allein es giebt noch drei großartige Quellen von Stickstoff, welche in der That im Stande sein würden, den Peruguano quantitativ zu ersetzen; es sind dies die Auswurfstoffe der Städtebewohner, die Verbrennungsgase der Steinkohlen und der elementare Stickstoff der Luft.

Der Harn von 1 Mill. Menschen jährlich entwickelt bei seiner Fäulniß 100 000 Ctr. Ammoniak; 20 Mill. Centner Ammoniak werden jährlich allein in Großbritannien durch Verbrennung von Steinkohlen erzeugt, und der Gehalt der atmosphärischen Luft an elementarem Stickstoff ist bekanntlich ein unermeßlich großer.

Die Productionskosten von Stickstoffverbindungen aus dem elementaren Stickstoff der Luft übersteigen jedoch zur Zeit den Werth der Producte, auch der Gewinnung von Ammoniaksalz aus den Latrinenstoffen und den Abzugsgasen der Steinkohlenfeuerungen stellen sich noch zu große technische Schwierigkeiten entgegen, um sie zu einer finanziell lohnenden zu machen; die Zeit aber wird vielleicht kommen, wo die Industrie sich dieser reichen Quellen bemächtigen kann.

Nach Schluß der Guanoimporte wird der heutige Stickstoffpreis nicht mehr das Gleichgewicht zwischen Angebot und Nachfrage von Stickstoffdüngern halten können; in Folge des verminderten Angebots wird derselbe steigen müssen; eine

*) Namentlich kommen von der Südwestküste Afrikas der Saldanhabayguano, der Ichaboeguano u. s. w., welche stickstoffreich sind, in kleineren Schiffsladungen in den Handel. Analysen und speciellere Mittheilungen über diese Guanosorten findet man in Heiden's Düngerlehre und in den Jahresberichten der Agriculturchemie.

**) Diese Guanos finden sich als „Guanophosphate" S. 15 beschrieben.

Preissteigerung des Stickstoffes aber wird wahrscheinlich auch das letzte Hinderniß aus dem Wege räumen, welches der fabrikmäßigen Verarbeitung von Latrinenstoffen, der Ammoniakgewinnung aus den Verbrennungsgasen der Steinkohlen und möglicher Weise auch der Fabrikation von Stickstoffverbindungen aus atmosphärischem Stickstoff entgegen steht. —

Rücksichtlich des Guanohandels mögen schließlich noch die folgenden kurzen Mittheilungen Platz finden:

Noch bis zum Jahre 1869 war der Gang des Guanohandels der Art, daß die peruanische Regierung mit soliden Handelsfirmen der großen Importhäfen Europas und Nordamerikas Consignationsverträge abschloß, nach welchen die Consignataire in der Regel der Regierung bedeutende Vorschüsse auf den zu empfangenden Guano machen mußten, welch' letzterer, sobald er in das Lager der Consignataire gekommen war, für diese Vorschüsse valedirte.

Die Füllung und Entlöschung der (von den Consignatairen gecharterten) Schiffe, sogar die Füllung des Guano in Säcke, wurde unter beständiger Controle der Regierung vorgenommen; die Regierung bestimmte alsdann den Verkaufspreis der Waare und ließ durch ihre Consuln den Verkauf überwachen, um einer Discreditirung des Peruguano durch Verfälschung vorzubeugen.

Im Jahre 1862 wurde der bis dahin mit der Firma Anth. Gibs u. Sons in London bestandene Contract seitens der peruanischen Regierung nicht wieder erneuert, sondern das Geschäft der Guanoimportation für ein größeres Land oder für einen Ländercomplex je einem Hause in Lima übertragen.

Diese Häuser hatten wieder in Europa ihren Agenten; so waren die Agenten für England, Schottland und Irland die Herren J. Thomson, T. Bonar u. Co. in London, für Frankreich die Herren Thomas Lachambre u. Co. in Paris, und für Deutschland und den Norden die Herren J. D. Mutzenbecher u. Söhne und Aug. Jos. Schön u. Co. in Hamburg.

Die Contracte für Deutschland und den Norden liefen bis Ende August 1870, diejenigen für England rc. blieben bis zur letzten Hälfte des Jahres 1872 in Kraft.

Schon im Jahre 1869 aber schloß die peruanische Regierung mit der Firma Dreyfus, Frères u. Co. in Paris und Lima einen neuen Contract über die spätere Versorgung Europas mit Peruguano ab, nach welchem diesem Hause die alleinige Importation dieses Düngestoffes nach Ablauf der alten vorgedachten Vereinbarungen für ganz Europa übertragen wurde.

Der Unterschied des neuen Verkehrs ist nun der, daß die Herren Dreyfus, Frères u. Co. den Peruguano als eine von ihnen bereits gekaufte Waare nach Europa senden. Der Preis, welchen diese Herren bezahlen, und der ein Jahr nach der Einschiffung fällig wird, ist contractlich fest normirt, doch so, daß er um ein Bestimmtes steigt und fällt, je nachdem die peruanische Regierung den Verkaufspreis in Europa anders bestimmt, was sie sich vorbehalten hat, auf Anrathen der Herren Dreyfus, Frères u. Co. zu thun*).

Die ersten von den Herren Dreyfus, Frères u. Co. nach Europa

*) L. Meyn, Die richtige Würdigung des Peruguano.

gesandten Ladungen Guano wurden im Herbst 1870 und Frühjahr 1871 der Norddeutschen Bank und der Firma Anton Möbius in Hamburg consignirt. Darauf arrangirte sich die Firma Dreyfus Frères u. Co. im Anfange des Jahres 1871 mit J. Henri Schröder u. Co. in London. Letztere Firma übernahm den Vertrieb des Guano für ganz Europa mit Ausschluß Frankreichs, welches allein die Herren Dreyfus Frères u. Co. sich vorbehielten.

Von der Firma J. Henry Schröder u. Co. ist nun der Firma Ohlendorff u. Co. in Hamburg, Emmerich a. R., Antwerpen, London, Rotterdam und Kopenhagen die alleinige Importation des Peruguano für Deutschland, Oesterreich, Holland, Dänemark, Schweden, Norwegen und Rußland übertragen worden*).

II. Aufgeschlossener Peruguano.

In den Schiffsladungen von Peruguano kommen oft größere mit Seewasser durchtränkte Partien vor, welche früher als sogenannte seebeschädigte oder havarirte Waare in öffentlichen Auctionen an Landwirthe, Düngerfabrikanten oder auch an Guanohändler billig verkauft wurden.

Da es nun häufig vorkam, daß Guanohändler diese nasse, zum Ausstreuen auf dem Felde ungeeignete und deshalb ungern von Landwirthen gekaufte Waare mit trockenem Guano — oft auch mit fremden und werthlosen trocknenden Substanzen — vermischt als unbeschädigte Waare unterzubringen versuchten, hierdurch aber der Peruguano discreditirt zu werden in Gefahr stand, so entschlossen sich die damaligen Importeure des Guano: die Herren Mutzenbecher Söhne, die nasse Waare zunächst gänzlich dem Verkehr zu entziehen. Der seebeschädigte Guano wurde einstweilen aufgespeichert.

Bald aber hatten diese Vorräthe sich so sehr gehäuft, daß sie des hohen Werthes wegen, den sie repräsentirten, geräumt werden mußten. Im Einvernehmen mit der Firma Mutzenbecher Söhne errichteten die Herren Ohlendorff u. Co. Trockenanstalten und brachten den getrockneten seebeschädigten Guano als eine besondere Waare in den Handel, verkauften diese auch nur an solche Händler, die nicht zugleich den unbeschädigten Guano führten, um auf solche Weise beide Artikel streng auseinander zu halten. Trotzdem aber gelangten nachweislich große Mengen dieses getrockneten Guano als unbeschädigte Waare in den Handel und gefährdeten den guten Ruf des Peruguano.

Auf Anrathen des Dr. L. Meyn entschloß sich darauf im Jahre 1864 die Firma Ohlendorff u. Co., den seebeschädigten Guano durch Aufschließen mit Schwefelsäure in ein ganz neues Düngemittel umzuwandeln, das sie unter dem Namen „Ammoniaksuperphosphat“ in den Handel brachte.

---

*) Während des Druckes dieser Schrift ist eine Neuerung im Guanohandel eingetreten, indem die peruanische Regierung mit einer Actiengesellschaft zu London, der Peruvian Guano Company limited London, einen neuen Vertrag abgeschlossen hat, und von letzterer der Firma Schröder Michaelsen u. Co. in Hamburg die alleinige Agentur für den Verkauf des rohen Peruguano in Deutschland, Scandinavien, Holland und Oesterreich übertragen worden ist.

Der Erfolg dieses Unternehmens war über Erwarten groß.

Bei den Landwirthen fand dies Fabrikat eine so überaus günstige Aufnahme, daß die Firma Ohlendorff u. Co., nachdem die alten und neuen Havariebestände geräumt waren, die Nachfrage nach dem aufgeschlossenen Fabrikat aber in stetigem und rapidem Steigen begriffen war, sich veranlaßt sah, auch den unbeschädigten Rohguano trotz seines höheren Einkaufspreises der gleichen Behandlung zu unterwerfen und dies Fabrikat als „aufgeschlossenen Peruguano" dem Verkauf zu übergeben.

Immer größere Dimensionen nahm der Handel mit aufgeschlossenem Guano an, nicht nur sah sich die Firma Ohlendorff u. Co. genöthigt, ihre Fabriketablissements fortwährend zu erweitern, sondern auch eine Schwefelsäurefabrik nach der anderen zu bauen, um den nöthigen Bedarf an Säure herbeizuschaffen.

Die Vortheile, welche der aufgeschlossene Peruguano dem rohen gegenüber bietet, sind in der That sehr groß und bestehen wesentlich in Folgendem:

1) Während der rohe Peruguano aus einer ungleichförmigen Masse besteht, aus feinerem Pulver und gröberen Knollen zusammengesetzt ist, daneben auch mit größeren und kleineren Steinen untermengt ist, und vor dem Ausstreuen erst einer mit Kosten und Verlust verbundenen Zerkleinerungs- und Sieboperation unterworfen werden muß, besteht der aufgeschlossene Peruguano aus einer durchaus gleichförmigen, pulverigen, steinfreien und ohne weitere Behandlung zum Ausstreuen vorzüglich geeigneten Masse.

2) Während der Gehalt des rohen Peruguano an Stickstoff und Phosphorsäure innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt und die Importeure dieses Düngemittels keine Garantie für einen bestimmten Minimalgehalt gewähren, besitzt der aufgeschlossene Peruguano, in welchem reichere und ärmere Guanoladungen in geeignetem Verhältniß mit einander gemengt sind, stets den gleichen und von der Firma Ohlendorff garantirten Gehalt an Werthbestandtheilen.

3) Während im rohen Peruguano die Phosphorsäure zum größten Theil in Form von dreibasisch phosphorsaurem Kalk vorhanden ist und erst allmählig im Boden löslich wird, ferner der Stickstoff des rohen Peruguano theils in flüchtiger Verbindung (kohlensaurem Ammoniak), theils in leicht zersetzbaren, freies Ammoniak entwickelnden Verbindungen sich vorfindet, mithin die Möglichkeit eines durch Ammoniakverdunstung entstehenden Stickstoffverlustes giebt: bietet der aufgeschlossene Peruguano fast sämmtliche Phosphorsäure in löslicher Form und sämmtlichen Stickstoff in nicht flüchtigen Verbindungen, die erstere also von schnellerer Wirksamkeit, den letzteren in einem vor Verlust durch Verflüchtigung vollkommen geschütztem Zustande dar.

Seitdem die Guanolager auf den Chinchasinseln erschöpft sind und der Peruguano jetzt von mehreren kleineren strichweise mit vielem Sand und Steinen vermengten sehr verschiedenwerthigen Lagern stammt, in seiner Zusammensetzung daher die größten Differenzen zeigt und oft von so nasser Beschaffenheit ist, daß er als Streudünger sehr unbequem zu verwenden ist, hat die Fabrikation von aufgeschlossenem Peruguano nicht nur die größte Bedeutung für den Guanohandel gewonnen, sondern sie ist sogar das allein wirksame Mittel gewesen, um einer sonst unfehlbar eingetretenen Krise im Guanohandel vorzubeugen, indem der jetzt

importirte Guano aus eben genannten Gründen eigentlich nicht mehr als direct verkäufliche Waare, sondern nur noch als Rohmaterial für die Fabrikation von aufgeschlossenem Peruguano angesehen werden kann.

Der in den Ohlendorff'schen Fabriken befolgte Gang der Darstellung des aufgeschlossenen Peruguano ist der folgende:

Unter Anwendung von Schüttelsieben und mit Hülfe des Desintegrators (s. S. 54) wird der, wenn nöthig, zuvor getrocknete oder bei sehr großem Wassergehalt mit etwas Gyps versetzte rohe Peruguano zunächst von Steinen und allen sonstigen zufälligen Verunreinigungen, soweit diese sich durch Siebe entfernen lassen, befreit und in ein gleichförmiges Pulver verwandelt. Der Desintegrator leistet hierbei vortreffliche Dienste, indem er eine Zerkleinerung selbst feuchter Massen, die in jedem anderen Pulverungsapparate schmieren würden, ermöglicht. Der gesiebte Guano wird darauf in ausgemauerte, mit Dampfrührwerken versehene Gruben gebracht, mit Schwefelsäure (circa 22 Theile Säure von 66° B. auf 100 Theile Guano) gemischt, nach vollendeter Reaction auf große Haufen geschaufelt und unter öfterem Umstechen derselben so lange liegen gelassen, bis der Aufschließungsproceß vollkommen beendet ist und die Masse in Folge der Gypskrystallisation eine etwa der Härte der im Rohguano vorkommenden Knollen gleichkommende Festigkeit angenommen hat. Nachdem die Masse nun nochmals gesiebt worden ist und auch die über das Sieb hinlaufenden Knollen mit Hülfe des Desintegrators zerkleinert sind, wird das jetzt fertige Fabrikat in Säcke gefüllt und als „aufgeschlossener Peruguano" mit einem garantirten Minimalgehalt von 8 Proc. Stickstoff und 9 Proc. löslicher Phosphorsäure in den Handel gebracht.

Die beim Aufschließen des Peruguano vor sich gehenden Processe bestehen wesentlich in der Ueberführung des dreibasisch phosphorsauren Kalkes in einbasisch phosphorsauren*), der Chlorverbindungen (Chlorammonium und Chlornatrium) unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen in schwefelsaure Verbindungen, ferner in einer Zersetzung des harnsauren Ammoniaks in schwefelsaures Ammoniak und freie Harnsäure, sowie einer theilweisen Zersetzung der letzteren unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak.

Nach Untersuchungen von A. Vogel**) enthielten

100 Kilo eines als Aufschließungsmaterial verwendeten Rohguano:

	Kilo		Kilo
Harnsäure . . .	4·00,	darin Stickstoff . . .	1·333
Ammoniak . . .	7·99	„ „ . . .	6·580
Anderweiter Stickstoff	—	„ „ . . .	2·587
		Gesammtstickstoff	10·500

*) Näheres über diesen Vorgang S. 45.

**) Jahresbericht d. Agriculturchemie 1870 bis 1872 I, S. 187.

Phosphorsäure, lösliche	2·80
„ unlösliche	9·06
Gesammtphosphorsäure	11·86
Schwefelsäure	6·40

Aus 100 Kilo dieses Rohguano wurden durch Zusatz von 14 Kilo Schwefelsäure 114 Kilo aufgeschlossener Guano erhalten, worin nachgewiesen wurden:

	Kilo		Kilo
Harnsäure	0·84,	darin Stickstoff	0·280
Ammoniak	9·30	„ „	7·660
Anderweiter Stickstoff	—	„ „	2·540
		Gesammtstickstoff	10·480

Phosphorsäure, lösliche	10·42
„ unlösliche	1·51
Gesammtphosphorsäure	11·93
Schwefelsäure	20·60

Ein Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak oder Chilisalpeter zum aufgeschlossenen Peruguano — wie dies irrthümlich von mancher Seite angenommen worden ist — wird in den Ohlendorff'schen Fabriken nicht vorgenommen*); der Gehalt des Fabrikates ist somit lediglich abhängig von der Durchschnittszusammensetzung des Rohguano, und da der letztere seit Erschöpfung der Lager auf den Chinchasinseln einen geringeren Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure aufweist, so hat die Firma Ohlendorff u. Co. sich genöthigt gesehen, den Minimalgehalt des aufgeschlossenen Peruguano vom Jahre 1871 ab auf 9 Proc. Stickstoff und 9 Proc. löslicher Phosphorsäure, den Stickstoffgehalt seit Kurzem sogar um noch 1 Proc. herabzusetzen.

Das Recht der Fabrikation von aufgeschlossenem Peruguano für ganz Europa und die Colonien ist seitens der Firma Dreyfus Frères u. Co. ausschließlich den Herren Ohlendorff u. Co. übertragen worden**). Neben ihren großartigen Fabriketablissements in Hamburg und Emmerich hat die letztgenannte Firma vor drei Jahren auch in London***) eine Fabrik angelegt, die schon im ersten Halbjahr ihres Bestehens 260 000 Ctr. aufgeschlossenen Peruguano fertig stellte und auf eine Jahresproduction von über 1 Mill. Centner fertiger Waare eingerichtet ist.

III. Knochenmehl.

Der Düngewerth der Thierknochen ist in England schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts, in Deutschland erst in den letzten Decennien allgemein erkannt

*) Siehe hierüber auch M. Freytag, Zeitschrift d. landw. Ver. f. Rheinpreußen 1876, S. 89.

**) S. Anmerkung über die jüngsten Veränderungen im Guanohandel, S. 97.

***) Chem. Ackersmann 1874, S. 18.

worden. Selbst noch von Thaer und Schwarz wurde der landwirthschaftliche Werth der Knochen als ein sehr geringfügiger, dem des Kalkes gleichkommend, dargestellt, und man gab es ruhig zu, daß England jährlich viele tausend Centner Knochen aus Deutschland und Amerika an sich zog, um die Ertragsfähigkeit seiner Äcker durch Knochenmehldüngung zu steigern.

Erst der Peruguano brachte die deutschen Landwirthe zur besseren Erkenntniß; erst als man die Düngewirkung des Guano und die Identität seiner wirksamen Bestandtheile mit denen der Knochen nachgewiesen hatte, wurde die Aufmerksamkeit der deutschen Landwirthe auf das so nahe liegende Düngemittel gelenkt. Man fing an, mit Knochen zu düngen, und als zugleich auch die Zuckerindustrie sich immer mehr ausdehnte und ihr Bedürfniß nach Knochenkohle geltend machte, nahm der Knochenexport immer geringere, der Import von Knochen und gebrauchter Knochenkohle (für Superphosphatfabriken) immer größere Dimensionen an.

Die Wandlung, welche der deutsche Knochenhandel innerhalb der letzten Decennien erfahren hat, zeigt sich aus den interessanten Zusammenstellungen von W. Henneberg*) über Hamburgs Einfuhr an Knochen und Knochenkohle, denen wir die folgenden Zahlen entnehmen. (S. die Tabelle auf folgender Seite.)

Henneberg bemerkt hierzu das Folgende:

„Sowohl bei Knochen als bei gebrauchter Knochenkohle ist danach in den letzten Jahren die Zufuhr aus dem Binnenlande, also in der Richtung nach auswärts, auf ein äußerst Geringes herabgesunken, die Zufuhr von auswärts dagegen bedeutend gestiegen. Ganz besonders macht sich dies bei der gebrauchten Knochenkohle bemerklich. Während von letzterer per Oberelbe große Massen auf den Hamburger Markt geworfen wurden — im Jahre 1860 : 96 747 Ctr. per Oberelbe — und nach England und Frankreich ihren Abfluß nahmen, hat es damit jetzt nahezu aufgehört.

„Die gebrauchte Knochenkohle bleibt jetzt im Lande und wird von der Superphosphatfabrikation in Beschlag genommen. Derselben Fabrikation verfallen aber auch die etwa 100 000 Ctr. durchschnittlich jährlich der gleichen Waare und der damit zusammengefaßten Knochenasche (worunter die letztere wohl weitaus überwiegt), welche seit 1869 in den Hamburger Listen als vom Auslande zugeführt auftreten.“ —

Die Thierknochen bestehen aus einer harten, festen, wenig elastischen, von einem System zusammenhängender feiner Canäle und feinster Röhrchen durchsetzten Masse, der sogenannten Knochensubstanz, welche aus ungefähr 30 Theilen verbrennlicher und 70 Theilen unverbrennlicher innigst mit einander verwachsener Stoffe zusammengesetzt ist. Die weitgehende und selbst den dichtesten und härtesten Theilen eigene Porosität bleibt dem Knochen mit seiner Structur erhalten, wenn man den einen oder den anderen Bestandtheil der Knochenmasse — entweder die verbrennliche Substanz durch Glühen unter Luftzutritt, oder die unverbrennliche durch Behandlung mit Salzsäure — entfernt.

Der verbrennliche Theil der Knochensubstanz besteht wesentlich aus

*) Journal f. Landwirthschaft 1874, S. 242.

Knorpelsubstanz, einem stickstoffreichen den Proteinstoffen nahe stehenden Körper, welchen man mit dem Namen Ossein bezeichnet hat, und Fett.

vom Jahr	Einfuhr von Knochen vom Ausland Ctr.	Einfuhr von Knochen vom Binnenland Ctr.	Einfuhr von gebrauchter Knochenkohle vom Ausland Ctr.	Einfuhr von gebrauchter Knochenkohle vom Binnenland Ctr.
1851	9093	12149	—	23092
1852	11167	12239	2779	65899
1853	6119	14977	1412	84997
1854	12846	20438	—	95587
1855	11093	22936	—	78485
1856	9169	20997	—	64794
1857	8179	24209	16392	78629
1858	7650	27425	2020	83315
1859	4096	16249	3572	45752
1860	6981	13939	1390	97868
1861	2289	11065	1648	28695
1862	1026	13477	—	16837
1863	1134	11327	—	8149
1864	1857	11510	—	16900
1865	3698	9042	—	11366
1866	722	9592	—	8344
1867	2026	4215	8249	5196
1868	2427	4180	6235	15880
1869	10744	4102	85172*)	7763
1870	11238	2822	126239*)	5880
1871	21541		87697*)	5747
1872	23709		97242*)	1695

Die Knorpelsubstanz geht bei längerem Kochen in Leim über und hat mit diesem die gleiche chemische Zusammensetzung, wie folgende Analysen ergeben:

*) Inclusive Knochenasche.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	50·1	49·21	49·9	50·0	50·4
Wasserstoff	7·1	7·79	7·3	6·5	6·8
Stickstoff	18·4	17·86	17·2	17·5	18·3
Sauerstoff	24·2	25·14	25·6	26·0	24·5
Schwefel	0·2				
	100·0	100·00	100·0	100·0	100·0

I. Knorpelsubstanz von Ochsenknochen untersucht von Bibra*),
II. „ „ Rindsknochen „ „ Fremy**),
III. „ „ Kalbsknochen „ „ „
IV. Leim, untersucht von Fremy**),
V. Leim, Mittelzahlen aus den Analysen von Mulder, Scherer und Gondoever*).

Die unverbrennliche Knochensubstanz besteht wesentlich aus dreibasisch-phosphorsaurem Kalk ($Ca^3P^2O^8$) neben geringeren Mengen von kohlensaurem Kalk, phosphorsaurer Magnesia und Fluorcalcium.

Das Verhältniß von verbrennlicher und unverbrennlicher Substanz ist in den Knochen eines und desselben Thierindividuums, selbst in einem und demselben Knochenindividuum, nicht das gleiche; die compacteren Knochen und die Rindenschicht der Knochen sind reicher an unverbrennlicher Substanz als die lockeren Knochen und die inneren schwammigen Theile derselben, weil in den letzteren die accessorischen Bestandtheile: Blutgefäße, Fett ꝛc., in größerer Menge vertreten sind.

Ueber die Zusammensetzung der Knochen verschiedener Thiergattungen hat besonders Fremy***) eine große Anzahl von Untersuchungen angestellt, aus welchen sich folgende Resultate ergeben haben.

Die Knochen der Menschen und die von Wirbelthieren sehr verschiedener Classen haben oft ganz gleiche Zusammensetzung, dagegen finden sich Verschiedenheiten in den Knochen verschiedener Species einer und derselben Thierclasse. So sind die Knochen von einem herbivoren Säugethiere stets reicher an Kalksalzen als von einem carnivoren. Die Knochen der Reptilien haben dieselbe Zusammensetzung wie die der carnivoren Säugethiere.

Die Knochen der Vögel sind reicher an Kalksalzen, als die der fleischfressenden Säugethiere.

Die Gräten von Grätenfischen, vom Karpfen, Hecht, haben dieselbe Zusammensetzung, wie die Knochen von Säugethieren; die von Knorpelfischen enthalten weniger Kalksalze als jene. Der Knorpel der Lamprete enthält fast gar keine Mineralbestandtheile und kann also auch nicht für einen Knochen gehalten werden.

Die Fischschuppen haben eine große Aehnlichkeit mit dem Knochen und Knorpel der Fische. Manche enthalten bis 60 Proc. an Kalksalzen; andere,

*) Encyclop. Handb. v. Kerl u. Stohmann 1876 III, S. 1768.
**) Kreislauf des Stoffes v. Knop, Noten, S. 152.
***) A. a. O., S. 161.

wie die vom Karpfen, enthalten nur 35 Proc. Die Kalksalze der Fischschuppen sind von derselben Natur wie die der Knochen.

Bei Untersuchung der Zähne fand Fremy, daß das Email nur 2 bis 3 Proc. organische Substanz, 3 bis 4 Proc. kohlensauren Kalk, Spuren von Fluorcalcium und gegen 90 Proc. phosphorsauren Kalk enthielt, während das Innere genau dieselbe Zusammensetzung hatte wie die Knochen.

Die Zusammensetzung der Knochen ist je nach der Altersstufe des Thieres eine verschiedene. Kurz nach der Geburt sind die Knochen relativ reich an Wasser, an organischer Substanz, arm an Fett und enthalten eine größere Menge in kaltem Wasser löslicher Substanz, wie folgende von E. Wildt*) mit Kaninchenknochen ausgeführte Untersuchungen ergeben haben:

Alter der Thiere	Wasser Proc.	Fett Proc.	In kaltem Wasser löslich Proc.	Organische Substanz Proc.	Unorganische Substanz Proc.
Gleich nach der Geburt .	65·67	0·57	4·61	13·59	15·56
3 Tage	60·17	0·55	5·37	16·68	17·23
14 Tage	61·98	1·65	2·62	15·13	18·62
1 Monat	56·11	1·92	2·29	16·29	23·39
2 Monat	51·36	0·54	2·19	15·78	30·13
3 Monat	51·16	1·61	1·57	14·76	30·90
4 Monat	37·32	5·87	1·50	18·14	37·17
6 Monat	26·73	12·30	1·48	17·69	41·80
8 Monat	26·69	17·39	1·27	15·43	39·22
1 Jahr	20·88	18·05	1·28	15·40	44·39
2 Jahr	24·70	17·00	1·13	15·49	41·68
3 bis 4 Jahr	21·45	16·28	1·17	16·10	45·00

Die normale Zusammensetzung der Knochen ausgewachsener Individuen ergiebt sich aus folgenden Analysen **):

	1.	2.	3.
Kohlensäure . .	3·8	3·1	3·1
Phosphorsäure. .	28·1	27·9	29·6
Kalk	36·8	37·5	40·0
Magnesia . . .	0·6	1·0	0·7
Organische Substanzen u. Fluor	30·7	30·6	26·6
	100·0	100·0	100·0.

*) Stohmann, Encycl. Handbuch 1876 III, S. 1770.
**) A. a. O.

1. Menschenknochen. 2. Femur von Ochsen. 3. Femur von Hammeln.

In Knochenanalysen findet man bisweilen außer den Kalk- und Magnesiasalzen noch geringe Mengen von Kali, Natron, Chlor, Schwefelsäure, Eisenoxyd aufgeführt, doch gehören diese Körper nicht der eigentlichen Knochensubstanz an, sondern rühren von dem Inhalt der die Knochensubstanz durchziehenden Blutgefäße her.

Der Fettgehalt der Knochen beträgt im Durchschnitt 10 Proc., der Stickstoffgehalt 4 bis 5 Proc.

Die Zusammensetzung der im Handel vorkommenden Knochen ist von der oben angegebenen oft sehr abweichend, weil nicht nur Sand und andere Verunreinigungen, sondern auch stark ausgekochte oder durch Fäulniß stickstoffarm gewordene Knochen der Handelswaare beigemengt sind. Völcker untersuchte mehrere Knochensorten des Handels, die vorher gekocht waren und nur noch einen Gehalt von 1·8 bis 2·8 Proc. Stickstoff aufzuweisen hatten.

Wie bereits erwähnt, findet sich die Phosphorsäure in den Knochen als dreibasisch phosphorsaurer Kalk, der Stickstoff in Form von organischer Substanz, also beide den Düngewerth der Knochen bedingenden Stoffe in unlöslicher und zunächst unwirksamer Verbindung.

Bringt man aber ein Knochenstück in die feuchte lockere Erde, so geht die Knorpelsubstanz in Fäulniß über, ihre Fäulnißproducte im Verein mit dem kohlensauren Wasser des Bodens wirken lösend auf das Kalkphosphat, machen also die Knochenphosphorsäure disponibel für die Pflanzenernährung. Die Fäulnißproducte entwickeln im Laufe ihrer weiteren Zersetzung Ammoniak, welches allmählig zu Salpetersäure oxydirt wird und sich in dieser Form den Pflanzen als Stickstoffnahrung darbietet.

Allein dieser Lösungsproceß geht mit einem unzerkleinerten oder nur in gröbere Stücke zerschlagenen Knochen ungemein langsam vor sich, weil die inneren Theile des Knochens dem lösend wirkenden Bodenwasser keine Berührungsfläche darbieten und — wie man annimmt — auch durch den Fettgehalt der Knochensubstanz vor Einwirkung des Wassers geschützt sind.

Um ein wirksames Düngemittel aus den Thierknochen zu bereiten, ist eine möglichst feine Pulverung derselben erforderlich, und da die Knochen in ihrer ursprünglichen zähen Beschaffenheit der Zerkleinerung einen großen Widerstand entgegensetzen, so beraubt man sie ihrer Zähigkeit durch Behandeln mit gespannten Wasserdämpfen*) und führt sie alsdann in ein staubfeines Pulver, das sogenannte gedämpfte staubfeine Knochenmehl, über.

Durch mehrstündige Einwirkung gespannter Wasserdämpfe wird in der That die ursprünglich zähe organische Substanz der Knochen so spröde, daß man einen dicken festen Beinknochen, nachdem derselbe gedämpft ist, mit großer Leichtigkeit zwischen den Händen zerbrechen kann, auch die Zersetzbarkeit der Knorpelmasse scheint durch das Dämpfen erheblich gesteigert zu werden.

Bei der Verarbeitung der Knochen zu Knochenmehl, wie sie in Folgendem

---

*) Dies Verfahren wurde zuerst von Blackhall vorgeschlagen und im Jahre 1853 durch W. Cohn in Deutschland eingeführt.

näher beschrieben werden soll, pflegt man noch die Darstellung zweier Nebenproducte in den Betrieb einzuschalten: die Gewinnung von Fett und von Knochenschrot.

Durch Auskochen der Knochen mit angesäuertem Wasser läßt sich circa die Hälfte des in ihnen enthaltenen Fettes, welches letztere für die Düngebefähigung der Knochen eher hinderlich als förderlich ist, gewinnen. Das Knochenschrot wird in verschiedenen Körnungen zur Darstellung der in Zuckerfabriken gebräuchlichen Knochenkohle verwendet und von den Fabrikanten dieses zur Zeit sehr begehrten Handelsartikels höher bezahlt, als der Preis des Knochenmehls beträgt. —

Die erste Operation der Knochenverarbeitung besteht in einem Auslesen, Sortiren und Reinigen des käuflichen Materials von Sand, Steinen, Glas, verschiedenen Eisentheilen, Nägeln, Hufeisen und dergleichen, wobei man sich bisweilen eines sogenannten Lesetisches — einer horizontal rotirenden Scheibe — bedient.

Hufe, Klauen, Hörner, sowie etwa vorhandene größere feste Knochen werden gewöhnlich ausgesondert und erstere als werthvolles stickstoffreiches Material an die Fabrikanten von Berliner Blau, letztere in gereinigtem und gebleichtem Zustande an Drechsler, Knopf- und Messerfabrikanten verkauft. Ferner werden zugleich die fettarmen Knochen von den fettreicheren, den Röhrenknochen, welche allein die Fettextraction lohnen, gesondert, die letzteren zerhauen, oder mit Hülfe des Knochenbrechers (s. w. u.) gröblich zerkleinert.

Die so vorbereiteten Fettknochen werden jetzt mit Wasser in einem mit Siebboden versehenen Kessel über freiem Feuer oder in einer hölzernen Kufe mittelst Dampfeinströmung gekocht. Das in ihnen enthaltene Fett wird dabei frei, steigt an die Oberfläche der Flüssigkeit, wird nach vollendetem Kochen abgeschöpft, durch wiederholtes Umschmelzen mit Wasser gereinigt und als Knochenfett in den Handel gebracht.

Wo viel frische Knochen zur Verwendung kommen, wird das Mark der großen Knochen, das Fett der Pferdefüße und der Rindsklauen auch wohl gesondert ausgeschieden, um es als feineres Schmieröl unter dem Namen „Klauen“- oder „Kammfett“ in den Handel zu bringen.

Außer dem Fett verlieren die Knochen bei dieser Operation einen geringen Theil ihres Leimes, werden somit etwas ärmer an Stickstoff.

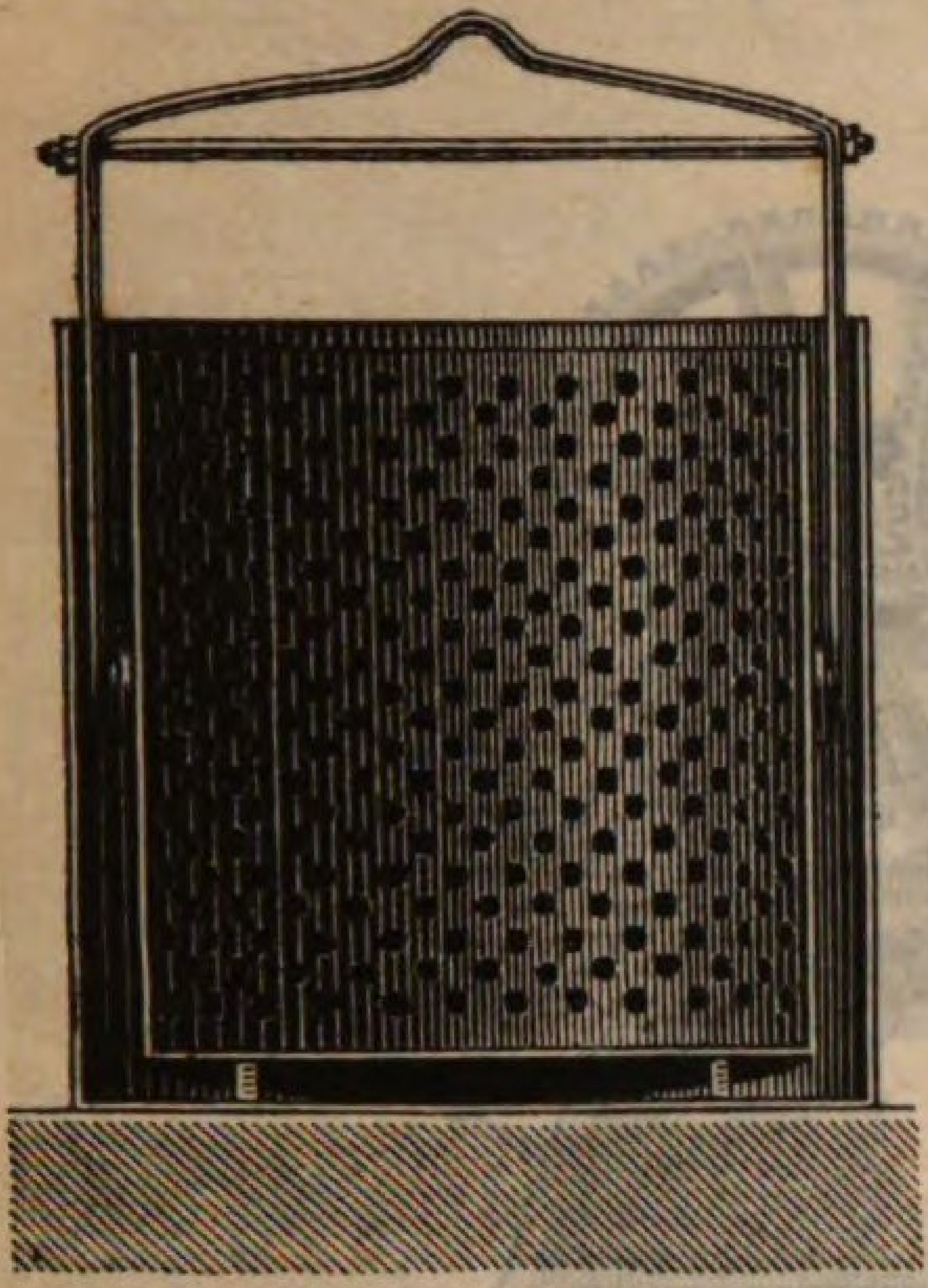
Um Brennmaterial zu sparen, benutzt man ein und dieselbe Leimbrühe zum Auskochen mehrerer Knochenportionen, indem man die auszuziehenden Knochen mittelst eines aus Bandeisen genietheten Korbes in den Kessel senkt, nach dem Auskochen den Korb heraushebt, abtropfen läßt, mit neuem Material füllt, in die noch heiße Brühe wieder einsenkt u. s. f., bis die letztere zu einer ziemlich concentrirten Leimlösung geworden ist, welche man direct zum Düngen, oder als „Schlichte“ in Webereien, oder nach weiterem Abdampfen zur Darstellung stickstoffreicher Düngemittel verwendet.

Ein zur Fettgewinnung geeigneter Apparat ist in Fig. 9*) abgebildet. In

*) Sämmtliche in diesem Abschnitt vorkommenden Abbildungen verdankt der Verf. der Güte des Herrn Maschinenfabrikanten M. Friedrich in Plagwitz-Leipzig.

einen mit der nöthigen Menge Wasser gefüllten Cylinder von Eisenblech, auf dessen Boden ein Dampfrohr liegt, taucht ein zweiter, etwas engerer, aus gelochtem Blech gefertigter Cylinder, der mit Knochenstücken gefüllt wird und mittelst eines Flaschenzuges gehoben und gesenkt werden kann.

Fig. 9.



Da man die käuflichen Knochen meist in etwas angefaultem Zustande erhält und sie in Folge dessen etwas kohlensaures Ammoniak enthalten, welches mit dem Fett seifenartige Verbindungen einzugehen geneigt ist, so läßt sich die Fettausbeute der Knochen durch schwaches Ansäuern des Wassers (wodurch das Ammoniak gebunden und etwaige seifenartige Verbindungen zersetzt werden) in der Regel etwas vermehren. Bei Anwendung eiserner Kochgefäße ist dabei allerdings in Rechnung zu ziehen, daß der Säurezusatz lösend auf die Metallflächen wirkt.

Die gekochten Knochen werden nun entweder sogleich, oder nach voraufgegangenem schwachen Dämpfen (s. u.) zur Darstellung von Knochenschrot verwendet. Ihre Zerkleinerung wird zunächst durch den Knochenbrecher — falls diese Maschine nicht schon vor dem Auskochen angewendet wurde —, darauf durch Poch- oder Stampfwerke verschiedener Construction, bisweilen auch durch Mahlwerke mit weit gestellten Steinen bewirkt.

Ein solcher Knochenbrecher (in Fig. 10 a. f. S. in Seitenansicht, in Fig. 11 von oben und in Fig. 12 in Endansicht dargestellt) ist von Stohmann*) beschrieben. Die Einrichtung dieser Maschine ist aus der Zeichnung ersichtlich; hervorzuheben bleibt nur noch, daß die Achse der Walze *B* in beweglichen Lagern *e* ruht, um fremden, mit den Knochen zwischen die Walzen kommenden zu festen Gegenständen Raum geben zu können. Kommt ein Eisenstück, ein Stein oder dergleichen zwischen die Walzen, so weicht die Walze *B* seitwärts so weit aus, daß der fremde Körper hindurchpassiren kann, und wird dieselbe, nachdem dies geschehen, durch den mit *h* belasteten Hebel wieder in ihre ursprüngliche Lage gebracht.

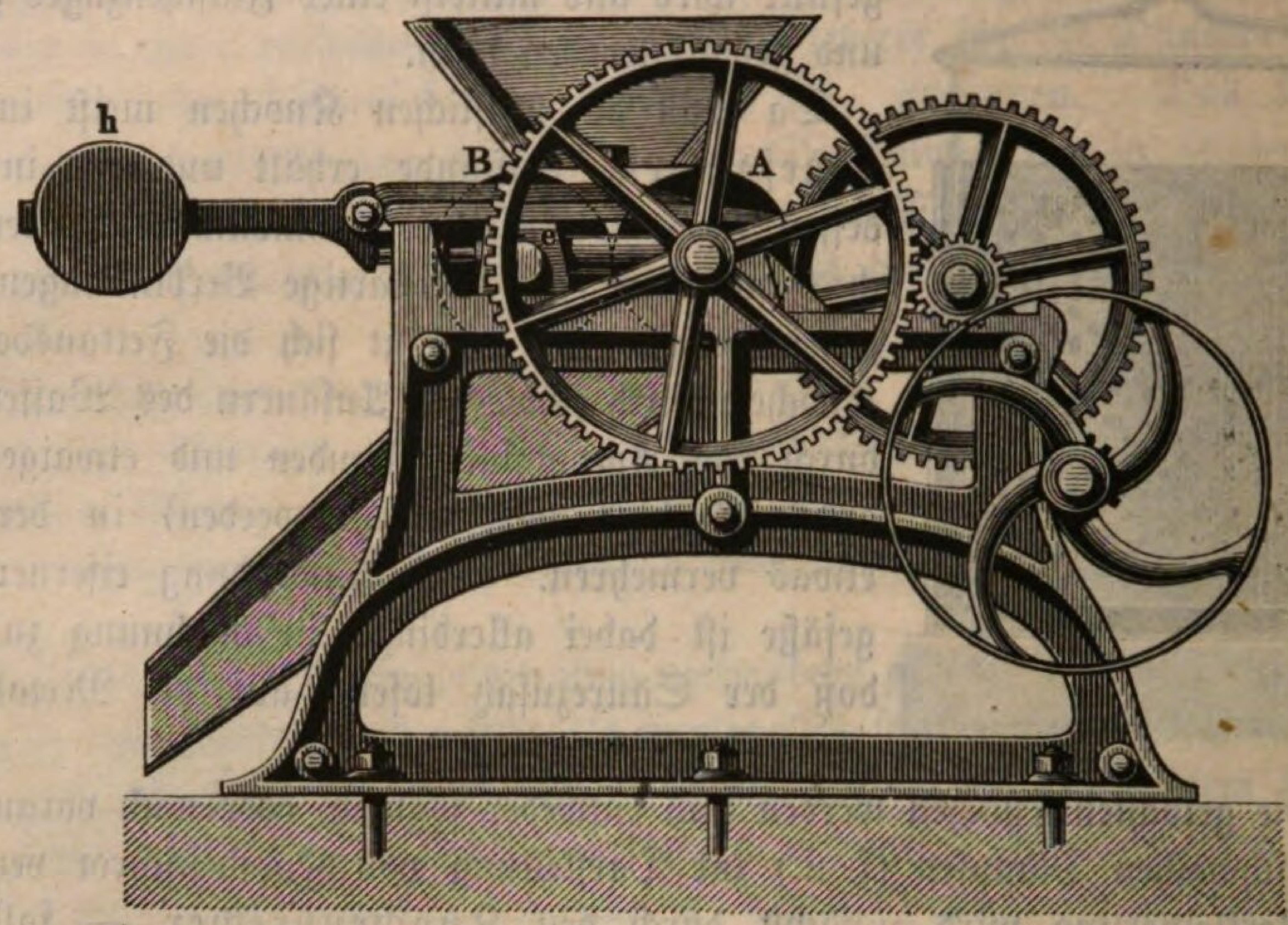
Zur Körnung der Knochen empfiehlt Stohmann ein für diesen Zweck von M. Friedrich in Plagwitz-Leipzig construirtes Stampfwerk, welches in Fig. 13 halb im Durchschnitt, halb in vorderer Ansicht dargestellt ist. Es unterscheidet sich diese Maschine von einem gewöhnlichen Stampfwerke wesentlich dadurch, daß die Unterlagen der Stampfer nicht in einer horizontalen Ebene, sondern terrassenförmig liegen, und daß sie nicht einen Rost bilden, sondern unmittelbar an einander stehende Massive sind, wodurch das Stampfgut bei seiner successiven Fortbewegung von der obersten zur untersten Etage den Schlägen sämmtlicher Stampfer ausgesetzt wird. Die Hauptwelle *A* trägt für jedes der beiden combinirten Stampfwerke acht starke eiserne gekrümmte Daumen *B* spiralig aufgezogen,

---

*) Stohmann, Encyclop. Handbuch, 3. Aufl., 2. Bd., S. 422.

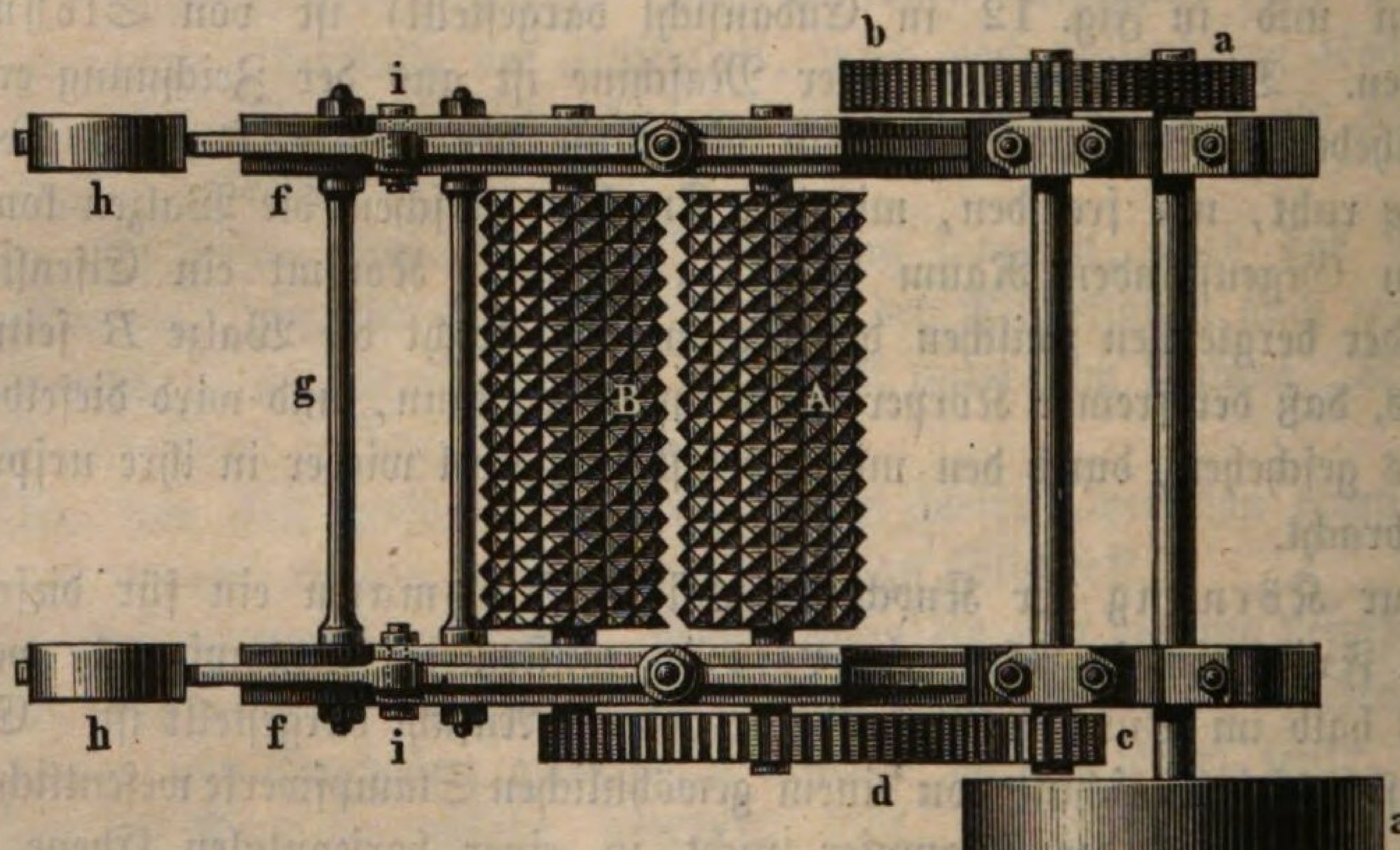
welche bei der Umdrehung der Welle nach einander unter die an den Stampfen *D* befestigten Ansätze greifen, dadurch die Stampfen heben und sie auf die Unter-

Fig. 10.



lagen *F* herabfallen lassen. Durch den Rumpf *G* werden die zu zerkleinernden Knochen von beiden Seiten des Stampfwerkes aus zugeführt, fallen auf die oberste

Fig. 11.



Etage, wo sie die Stöße der beiden ersten Stampfen erhalten, schieben sich dann weiter auf die zweite, dritte, vierte, und gelangen von hier auf das durch eine Schüttelvorrichtung in stoßender Bewegung gehaltene Sieb *H*, dessen Maschen so weit sind, daß die gröbste Körnung, die man zu erhalten wünscht, noch durchfällt. Durch die Schnecke *K* werden die das Sieb passirten Theile, welche nun auf das

Sortirbsieb gelangen, aus der Maschine entfernt. Die auf dem Siebe *H* zurückbleibenden Theile giebt man in den Rumpf zurück.

Das Sortirsieb (Fig. 14 a. f. S. im Längenschnitt, Fig. 15 im Querschnitt

Fig. 12.

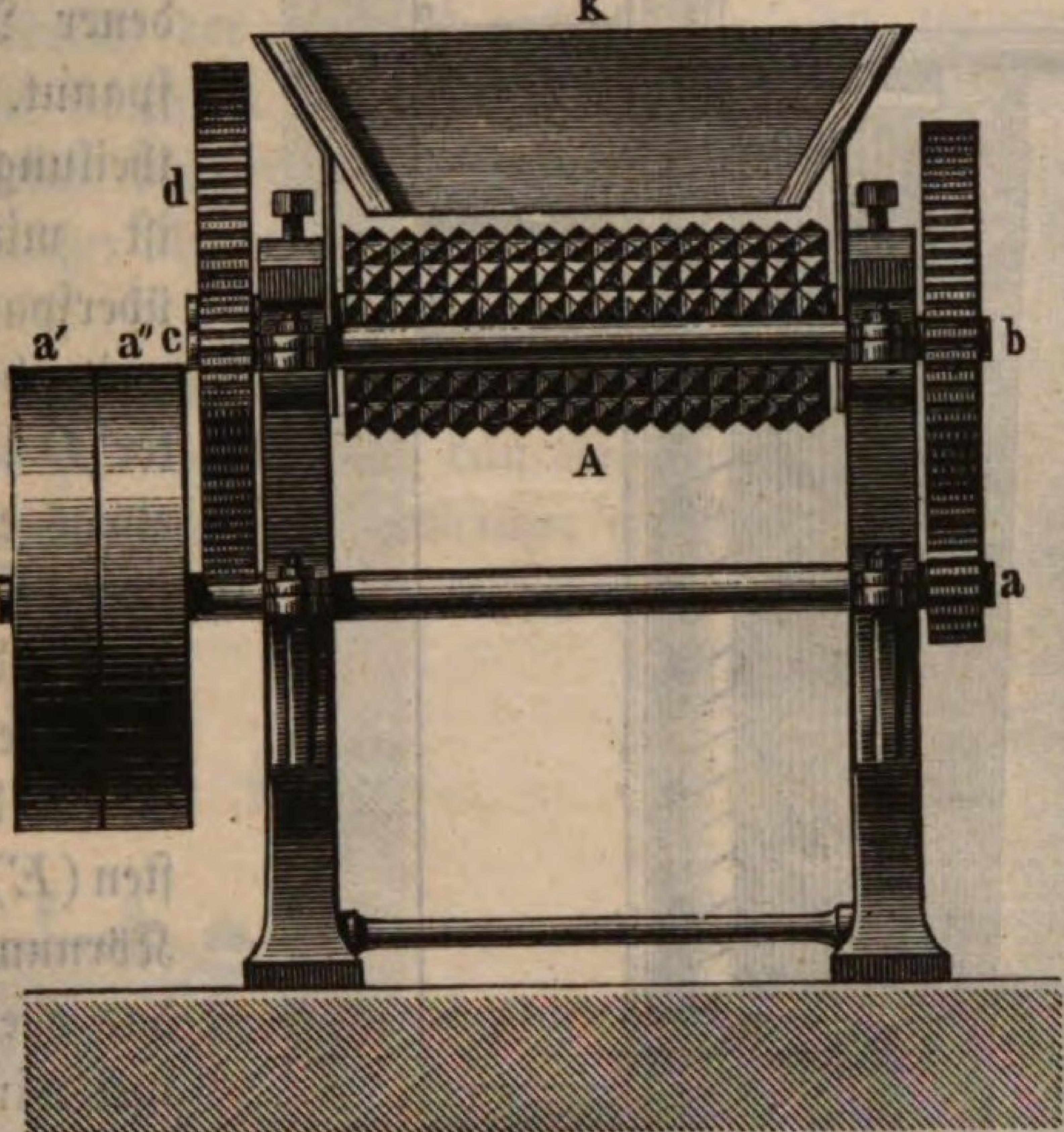
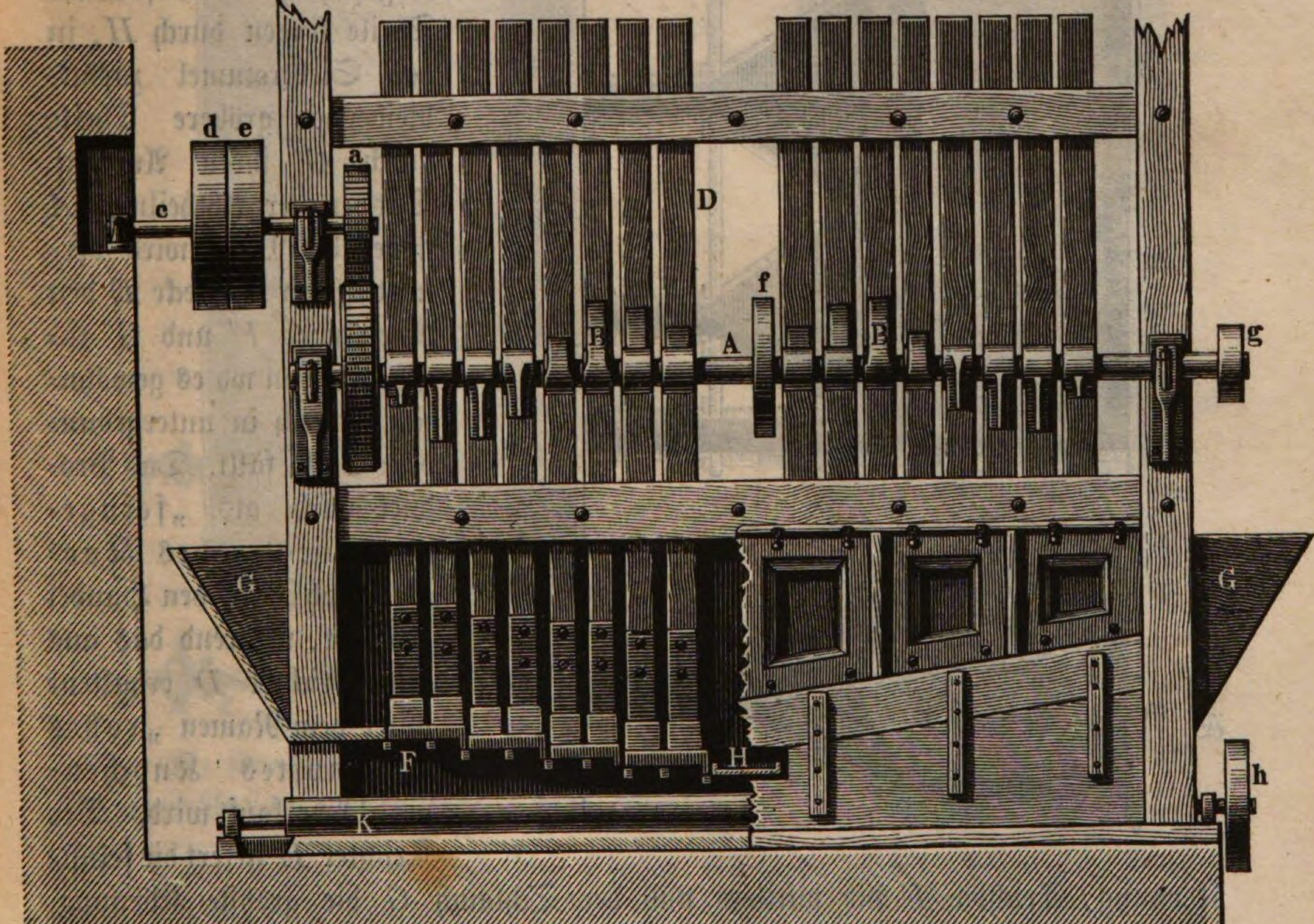


Fig. 13.



gezeichnet) ist eine sechsseitige aus einem Lattenrahmen gebildete Trommel, welche an der Welle *I* mittelst Querstäben befestigt und von dem hölzernen Kasten *AB* umhüllt ist.

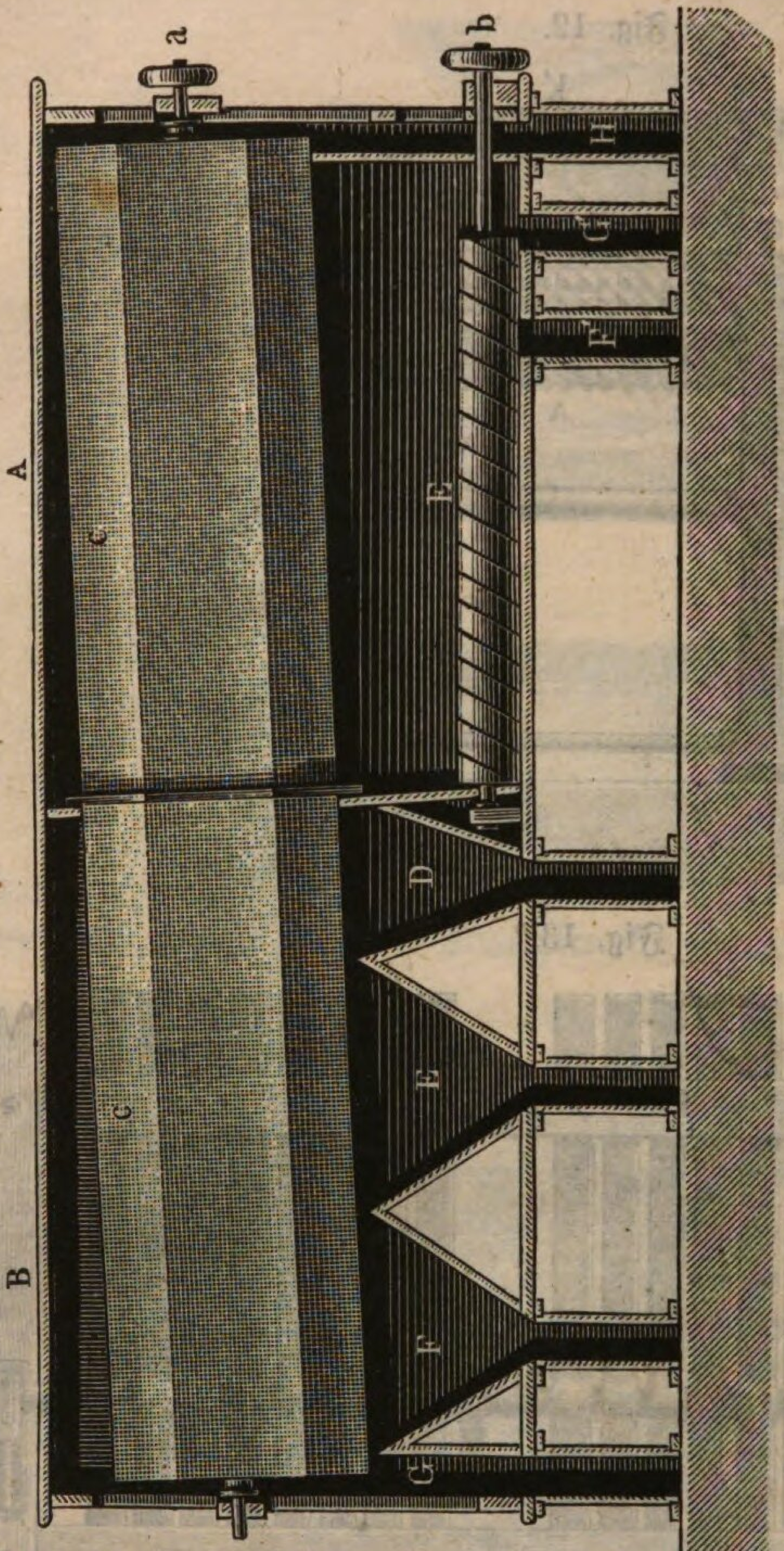


Fig. 14.

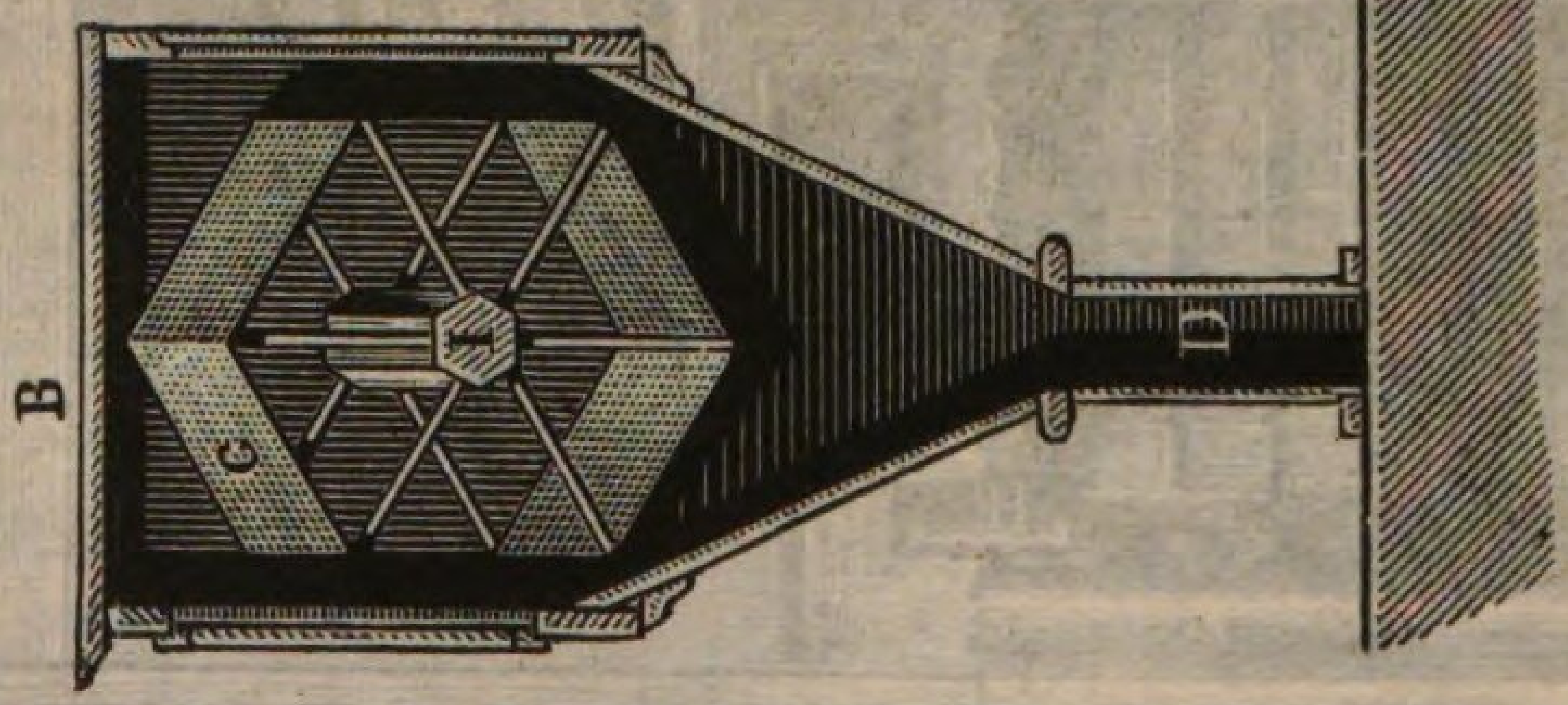


Fig. 15.

Die Lattentrommel ist mit Siebzeug von verschiedener Maschenweite überspannt. Der in der Abtheilung *A* liegende Theil ist mit feiner Siebgase überspannt; die Maschenweite des über dem Trichter *D* liegenden Theiles ist etwas enger, als der feinsten Körnung entspricht, während die Maschenweite über den Trichtern *E* und *F* der darzustellenden feinsten (*E*) und mittleren (*F*) Körnung angepaßt ist. In das oberste Ende der Trommel wird das zu sortirende Material durch einen Rumpf eingeführt; vorbei fallende Theile finden durch *H*, in der Siebtrommel zurückbleibende gröbere Theile durch *G* ihren Ausweg. Das in der Abtheilung *A* abgesiebte Mehl wird vermittelst der Schnecke *E* den Ausgängen *F′* und *G′* zugeführt, von wo es gewöhnlich sogleich in untergebundene Säcke fällt. Das Product wird als „feingemahlenes rohes Knochenmehl“ in den Handel gebracht, während das aus dem Trichter *D* erhaltene unter dem Namen „rohes gestampftes Knochenmehl“ verkauft wird. Der Trichter *E* liefert die feinste Körnung, Trichter *F* die mittlere und der Schlauch *G* die gröbste Körnung, welche letztere der Maschenweite des Stampfwerksiebes entspricht.

Die Körnungen werden auf Putzmaschinen, die den gewöhnlichen Getreidereinigungsmaschinen analog construirt sind, von anhaftendem Mehlstaub gereinigt und dann an die Knochenkohlefabriken abgegeben.

Waren die in das Stampfwerk gebrachten Knochen nicht zuvor ausgekocht und hafteten ihnen mineralische Unreinigkeiten, wie Sand, Gyps und dergleichen, an, so gelangt natürlich der weitaus größte Theil der letzteren in das feinste Siebproduct. Dem Verfasser sind mehrfach Knochenmehle zur Untersuchung eingesendet worden, welche bei der Darstellung von Knochenkörnungen erhalten waren und — trotz angeblicher Unverfälschtheit — 25 bis 44 Proc. Sand und Gyps*) enthielten.

Die als fettarm beim Auslesen beseitigten, das Auskochen nicht lohnenden Knochen, sowie das zur Darstellung von Knochenkörnungen ungeeignete Material wird, nachdem es durch den Knochenbrecher etwas zerkleinert worden, gedämpft und darauf in ein staubfeines Mehl verwandelt.

Fig. 16.

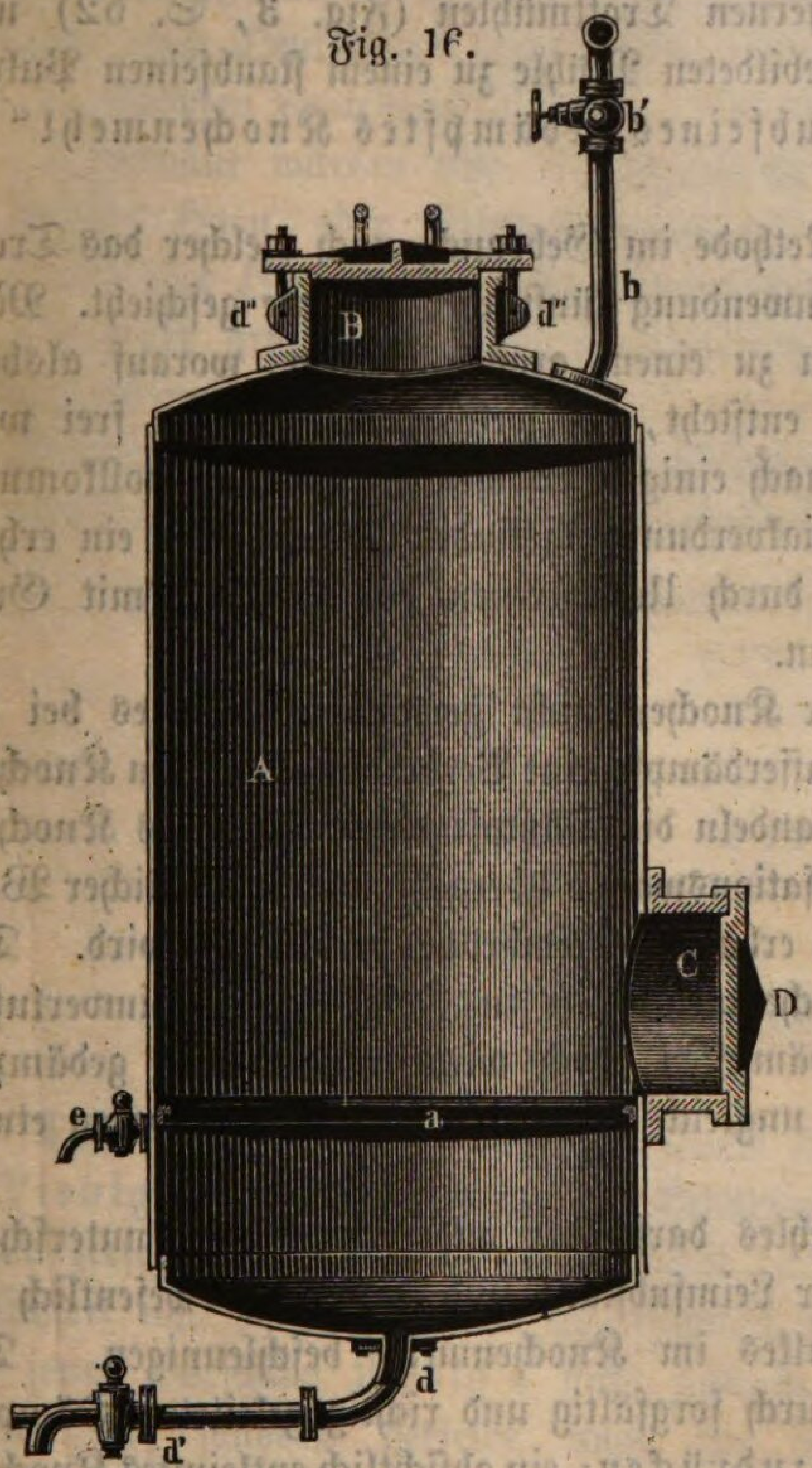
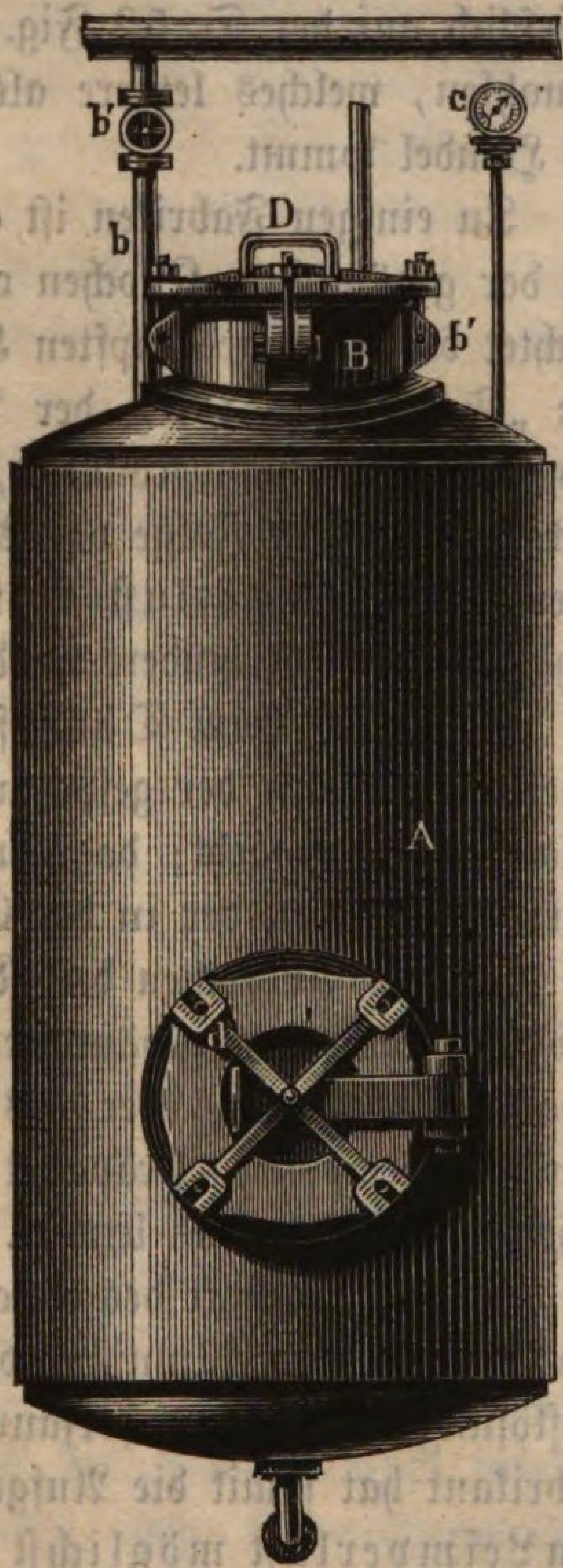


Fig. 17.



Ein Knochendämpfapparat ist in Fig. 16 im Durchschnitt, in Fig. 17 in äußerer Ansicht dargestellt**).

*) Ein Bestreuen der lagernden Knochen mit Gyps wird bisweilen zum Zweck der Bindung des beim Faulen der Knochen sich entwickelnden Ammoniaks vorgenommen.

**) Stohmann, a. a. O. S. 418.

Der aus starkem Kesselblech gefertigte Cylinder *A* trägt oben den gußeisernen Kopf *B* und seitlich einen gleichen Ansatz *C*. Der erstere bildet das zum Füllen, der letztere das zum Entleeren bestimmte Mannloch. In der Höhe des unteren Randes des Mannloches ist ein durchlöcherter falscher Boden *a* angebracht, auf welchem die Knochen ruhen, damit sie nicht mit dem Leim entziehenden Condensationswasser in Berührung kommen.

Der Dampf wird durch das Rohr *b* zugeleitet, und dessen Druck durch das Ventil *b'* regulirt. Das Rohr *d* dient zum Ablassen des Condensationswassers, *e* zur Constatirung des Wasserstandes, um eventuell den letzteren zu erniedrigen.

Die Knochen werden gewöhnlich vier Stunden lang einem Drucke von vier Atmosphären ausgesetzt; darauf wird der Dampf abgelassen und die Knochen heiß aus dem Kessel genommen. So lange sie warm sind, sind sie weich und biegsam, werden aber nach dem Erkalten und Trocknen spröde und in hohem Grade brüchig. Nachdem die Knochen auf Darren (den Malzdarren ähnlich) vollkommen getrocknet sind, werden sie auf eisernen Trottmühlen (Fig. 3, S. 52) und schließlich auf der S. 52 Fig. 4 abgebildeten Mühle zu einem staubfeinen Pulver zermahlen, welches letztere als „staubfeines gedämpftes Knochenmehl“ in den Handel kommt.

In einigen Fabriken ist eine Methode im Gebrauch, nach welcher das Trocknen der gedämpften Knochen ohne Anwendung künstlicher Wärme geschieht. Man schichtet die frisch gedämpften Knochen zu einem großen Haufen, worauf alsbald eine „Fermentation“ der Masse entsteht, bei welcher viel Wärme frei wird und so viel Wasser verdunstet, daß nach einigen Wochen die Knochen vollkommen trocken sind. In Folge von Ammoniakverdunstung findet hierbei jedoch ein erheblicher Stickstoffverlust statt, der durch Ueberstreuen des Haufens mit Gyps nicht genügend verhindert werden kann.

Fett wird beim Dämpfen der Knochen nicht gewonnen, weil es bei der hohen Temperatur der gespannten Wasserdämpfe eine Verbindung mit den Knochenbestandtheilen eingeht; dagegen verwandeln die Dämpfe einen Theil des Knochenknorpels in Leim, der in das Condensationswasser übergeht und in ähnlicher Weise wie die beim Auskochen der Knochen erhaltene Leimbrühe verwerthet wird. Der Stickstoffgehalt des gedämpften Knochenmehles ist in Folge dieses Leimverlustes etwas niedriger, als der des ungedämpften, doch wird trotzdem das gedämpfte staubfein gemahlene Präparat seiner ungleich schnelleren Wirksamkeit wegen etwas höher bezahlt, als das letztere.

Der Leimgehalt des Knochenmehles darf aber andererseits nicht unterschätzt werden, denn die Fäulnißproducte der Leimsubstanz sind es, welche wesentlich die Auflösung des phosphorsauren Kalkes im Knochenmehl beschleunigen. Der Fabrikant hat somit die Aufgabe, durch sorgfältig und richtig geleitetes Dämpfen den Leimverlust möglichst herabzudrücken; ein absichtlich entleimtes Knochenmehl, wie man solches aus Leimfabriken in neuerer Zeit zu erhalten pflegt, hat einen erheblich geringeren Werth, als die in oben beschriebener Weise dargestellten Fabrikate.

Das im Handel vorkommende Knochenmehl enthält durchschnittlich 20 bis 24 Proc. Phosphorsäure und — jenachdem es gedämpft oder ungedämpft ist —

3 bis 4 Proc. Stickstoff, ferner 3 bis 5 Proc. Sand und 5 bis 10 Proc. Feuchtigkeit. Das ungedämpfte Knochenmehl pflegt etwas mehr Feuchtigkeit als das gedämpfte zu enthalten.

Knochenmehlverfälschungen traten in früheren Jahren häufig auf; Sand, Thon, Asche, Kalk, Gyps, gemahlene Austerschalen waren sehr beliebte Zusätze, namentlich wurde mit den letzteren ein ausgedehnter Handel getrieben. In neuerer Zeit sind in Folge der von den Versuchsstationen ausgeübten Controle solche Verfälschungen, wie überhaupt die Verfälschungen von Düngemitteln seltener geworden. Auf zwei erst in den letzteren Jahren vorgekommenen Verfälschungsmittel muß jedoch noch hingewiesen werden, nämlich erstens auf das Phosphoritmehl, in welchem die Phosphorsäure erheblich billiger, aber weit schwerer löslich ist, als im Knochenmehl, und zweitens auf das sogenannte vegetabilische Elfenbein oder Elephantennußmehl (auch Hartnußmehl genannt). Die sogenannte Elephantennuß, die Frucht einer südamerikanischen Palme, wird in bedeutenden Mengen nach Deutschland gebracht und als „vegetabilisches Elfenbein" namentlich zu Knöpfen verarbeitet. Die bei der Bearbeitung dieses Materials abfallenden Drehspäne wurden von den Horndrehern -- gewöhnlich mit Abfällen von wirklichem Horn oder Knochen vermengt — den Knochenmehlfabrikanten als Knochen- oder Hornabfall häufig offerirt, und es läßt sich dieses Nußmehl, sobald es mit einer größeren Menge Knochenmehl untermischt ist, mit bloßem Auge schwer erkennen.

Einen wie geringen Werth das Elephantennußmehl dem Knochenmehl gegenüber besitzt, ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung des Gehaltes:

	Elephantennußmehl*)	Knochenmehl
Organische Substanz	83·65	30 bis 34
Darin Stickstoff	0·96	2·5 „ 4
Asche	16·35	60 „ 66
Darin Phosphorsäure	2·44	20 „ 24

IV. Aufgeschlossenes Knochenmehl.

Die Darstellung von aufgeschlossenem Knochenmehl wurde im Jahre 1840 von Liebig empfohlen. Es lag das Bedürfniß vor, dem damals nur in gröberer schwer zersetzbarer Form in den Handel kommenden Knochenmehl eine größere Löslichkeit und dadurch erhöhte Wirksamkeit zu verleihen. Heute dagegen, nachdem jener Vorschlag Liebig's nicht nur in Betreff des Knochenmehls befolgt worden ist, sondern derselbe auch zur Darstellung von Superphosphaten aus den mineralischen und mineralisirten Phosphaten geführt hat, der Mangel an schnell wirkenden Phosphorsäuredüngern dadurch vollständig gehoben worden ist und das gedämpfte staubfeine Knochenmehl als ein für gewisse Culturzwecke vollkommen genügendes Düngemittel anerkannt werden muß: ist das Bedürfniß nach aufgeschlossenem Knochenmehl weniger vorhanden.

*) Untersuchung von Weinhold, s. Biedermann's Centralblatt 1872 I, 6. Heft.

Dennoch aber und trotz einiger Schwierigkeiten, welche sich der Herstellung eines untadelhaft beschaffenen trockenen Fabrikates aus Knochenmehl und Schwefelsäure entgegenstellen, wird das aufgeschlossene Knochenmehl auch jetzt noch in ziemlich großen Mengen fabricirt.

Die Darstellung des aufgeschlossenen Knochenmehls geschieht durch Behandlung gepulverter gedämpfter Knochen mit der zur Ueberführung des vorhandenen phosphorsauren Kalkes in „Superphosphat“ erforderlichen Menge Schwefelsäure von circa 50° B. Der Proceß des Aufschließens ist dem unter „Superphosphatfabrikation“ (S. 46) beschriebenen im Allgemeinen gleich. Die Vermengung der Säure mit dem Mehl geschieht in Gruben oder Bleibehältern und wird gewöhnlich durch Handarbeit bewerkstelligt. Eine Mischmaschine, wie sie auf S. 53 beschrieben, ist hierbei nicht anwendbar, weil die Consistenz der entstehenden Mischung eine allzu dickflüssige ist.

Die organische Substanz der Knochen wird durch Einwirkung der Schwefelsäure zum Theil in eine schmierige Masse verwandelt, welche schlecht trocknet und die Darstellung eines Fabrikats von untadelhafter äußerer Beschaffenheit schwierig macht. Ein Zusatz von 15 bis 20 Theilen Knochenkohle soll diesen Uebelstand beseitigen. Man bringt, falls man einen solchen Zusatz beabsichtigt, die Knochenkohle zunächst mit der zur Zersetzung des gesammten Aufschließungsmateriales (Knochenkohle + Knochenmehl) erforderlichen Menge Säure zusammen und mischt nach geschehener Einwirkung das Knochenmehl hinzu. Hierdurch erreicht man, daß die vollständige Aufschließung der Knochenkohle wenigstens gesichert ist und der etwa noch unaufgeschlossen bleibende Theil des Phosphats in Form von Knochenmehl, welches letztere sich leichter als Knochenkohle im Boden zersetzt, vorhanden ist. Die dunkle Färbung übrigens, welche das Fabrikat durch solchen Zusatz erhält, kann von den Consumenten leicht als ein Kriterium der „Unechtheit“ angesehen werden, oder kann andererseits den Fabrikanten in Versuchung führen, ein wesentlich aus Knochenkohle bereitetes mit stickstoffhaltigen Substanzen versetztes Superphosphat oder gar ein mit Kienruß gefärbtes Phosphoritsuperphosphat unter der empfehlenderen Bezeichnung „Knochensuperphosphat“ anzubieten.

Da in Folge des Knochenkohlezusatzes der Stickstoffgehalt des aufgeschlossenen Knochenmehls erheblich herabgedrückt wird, so pflegt man die beim Auskochen und Dämpfen der Knochen erhaltenen Leimbrühen oder verschiedene thierische Abfälle, die sich durch hohen Stickstoffgehalt auszeichnen, wie Leder, Horn, Wollstaub, wollene Lumpen, Fleisch, verdorbene Fettgrieben ꝛc., in geeigneter Weise mit dem aufgeschlossenen Knochenmehl zu vermengen. Die möglichst concentrirte Leimbrühe wird mit der zum Aufschließen erforderlichen concentrirten Schwefelsäure versetzt und dieser Mischung zunächst die Knochenkohle, darauf das Knochenmehl hinzugefügt. Leder, Wolle, Horn, Fleisch ꝛc. löst man zweckmäßig in heißer Schwefelsäure von 50 bis 60° B. auf, in welcher die genannten Substanzen schon nach kurzer Zeit vollständig zergehen, und benutzt die so erhaltene stickstoffreiche Säure, welche eine dunkelbraune Flüssigkeit darstellt, zum Aufschließen der Knochenkohle und des Knochenmehls.

Soll ein Stickstoffgehalt des Fabrikates, der erheblich höher ist, als der des

reinen aufgeschlossenen Knochenmehls, erzielt werden, so bedient man sich außerdem noch verschiedener **trockener** Zusatzmittel, wie Blut-, Horn-, Ledermehl und dergleichen.

Neben dem vollständig aufgeschlossenen Knochenmehl pflegt man in einigen Fabriken durch Anwendung einer geringeren Menge Schwefelsäure ein **halb aufgeschlossenes Fabrikat**, welches nur die Hälfte seiner Phosphorsäure in löslicher Form enthält, herzustellen.

Hornmehl.

Das Horn der Wiederkäuer mit mehr oder weniger Beimengungen von Klauen und Knochentheilen kommt zu einem mittelfeinen Pulver zermahlen als **Hornmehl** mit einem Gehalt von 10 bis 14 Proc. Stickstoff und 5 bis 6 Proc. Phosphorsäure in den Handel. Die Darstellung dieses Fabrikates ist der des gedämpften Knochenmehls durchaus ähnlich. Die Hornstücke werden ungefähr zwei Stunden lang einem Dampf von 2 bis 3 Atmosphären Spannung ausgesetzt, wodurch sie in eine weiche kautschukartige, nach dem Trocknen leicht zerbrechliche, spröde, glasige Masse übergehen, welche auf der Knochenmühle zermahlen wird. Mit dem Horn zugleich werden häufig die Dreh- und Hobelspäne von Horn und Fischbein, ferner Klauen, wollene Lumpen, Federn &c. zu einem Pulver zermahlen. Um den letztgenannten Materialien die zum Pulvern erforderliche Sprödigkeit zu geben, werden sie gewöhnlich auf heißen Platten vorsichtig geröstet, oder in eisernen Kästen einem heißen Luftstrom (bisweilen Feuergasen) ausgesetzt.

Die Zusammensetzung des käuflichen Hornmehls veranschaulicht die folgende von **Hellriegel***) ausgeführte Analyse:

Wasser	9·48
Organische Stoffe	71·75
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia	11·46
Kohlensaurer Kalk	1·37
Schwefelsaurer Kalk	0·66
Sand &c.	5·28
	100·00
Stickstoff	13·07
Phosphorsäure	5·54

Fischmehl (Fischguano) und Fleischmehl.

Die Bereitung von **Fischmehl** („Fischguano“) und **Fleischmehl** für Düngungszwecke ist nicht neu; vor fünfundzwanzig Jahren schon hat man an verschiedenen Orten der englischen, französischen und nordamerikanischen Küste, in

*) Jahresbericht d. Agriculturchemie, 6. Jahrg., S. 127.

Norwegen, Ostpreußen, Helgoland, Portugal u. s. w. eine fabrikmäßige Verarbeitung von Fischabfällen unternommen und an mehreren Orten Deutschlands aus dem Fleisch gefallener Thiere mit Erfolg einen haltbaren Streudünger herzustellen versucht.

Pettit in England und De Molon in Frankreich machten die ersten Versuche in dieser Richtung. Ersterer stellte aus Häringen und Breitlingen nach patentirtem Verfahren einen „Fischguano“ her, der einen Gehalt von 11·2 Proc. und 13·8 Proc. Stickstoff aufwies, während De Molon die Abfälle der Sardellenfischerei an der Küste Frankreichs verarbeitete und in Verbindung mit Thurneyssen auch an der englischen Küste und auf Neufundland Fischmehlfabriken anlegte.

Für den deutschen Düngermarkt haben jedoch erst die in neuester Zeit errichteten Etablissements in Südamerika, welche die aus extrahirtem Fleisch, Blut, Sehnen, Knochen bestehenden Abfälle der Fleischextractfabrikation zu einem Pulverdünger verarbeiten, sowie die kürzlich erweiterten und verbesserten Fabrikanlagen an der norwegischen Küste dem Fleischmehl und Fischmehl einige Bedeutung gegeben.

Der norwegische Fischguano wird, wie E. Meinert*) darüber berichtet, aus den Köpfen und dem Rückgrat des Kabeljau gewonnen, welcher Fisch an der Küste von Finnmarken bis nach Hammerfest hin zwischen dem 68. bis 71. Breitengrade, namentlich bei der Inselgruppe der Lofoden vom Januar bis Mai gefangen wird.

20000 Fischer ziehen während dieser Zeit auf den Fang aus und ist der Ertrag nach den statistischen Berichten der letzten zehn Jahre durchschnittlich 20 bis 22 Millionen Fische gewesen.

Die Seitentheile der Fische werden auf an Stöcken befestigten Leinen, oder unmittelbar auf den Klippen getrocknet, und dann als Stockfisch nach Spanien, Italien 2c., oder als Klippfisch nach Schweden und Rußland versendet. Alle dabei entstehenden Abfälle, namentlich die Köpfe (von der Größe eines kleinen Kalbskopfes) und das Rückgrat der Dorsche, welche früher dem Meere oder den Raubvögeln überlassen, oder — aber nur zum kleinsten Theile — als Futter für Schafe und Kühe verwendet wurden, dienen jetzt zur Darstellung des Fischguano.

Auf den Felsklippen ausgebreitet, werden die genannten Abfälle an der Luft getrocknet, dann mittelst Maschinen zerrissen, und endlich zu einem dem gröberen Knochenmehl gleichen Product gemahlen, oder — wie es in den neu angelegten Fabriken geschieht — in ein staubfeines Pulver verwandelt.

Von Jahr zu Jahr ist mit der vermehrten Nachfrage auch die Fabrikation des Fischmehls erweitert und vervollkommnet worden. Viele größere und kleinere Fabriken sind an der norwegischen Küste südlich von den Lofoden bis nach Aalesund, wo ebenfalls ein nicht unbedeutendes Quantum Dorsche gefangen wird, entstanden; allein das zur Verfügung stehende Rohmaterial ist so bedeutend, daß

*) Chem. Ackersmann 17, S. 245, und nach gefälligen Privatmittheilungen des Herrn Dr. A. Meinert.

immer noch ein großer Theil desselben ungenutzt verloren geht und die Fabrikation immer noch erweitert werden könnte.

Auf die Qualität des Fischmehls hat die dort entstandene Concurrenz namentlich in neuester Zeit sehr günstig gewirkt. Zwei neue, durch Dr. A. Meinert errichtete große Etablissements, welche erst vor zwei Jahren für Rechnung deutscher Kaufleute, das eine auf Lofoden, das andere in Hammerfest, angelegt wurden, liefern jetzt ein dem gedämpften Knochenmehl in Darstellungsweise und äußerer Beschaffenheit ähnliches Fabrikat.

Das Fabrikationsverfahren besteht in einem Dämpfen der frischen Fische, Auspressen der gedämpften Massen, darauf erfolgendes Dörren und Zermahlen, wozu wesentlich dieselben Apparate dienen, wie sie bei der Fabrikation des Knochenmehls zur Anwendung kommen. Fettreiche Fische werden vor dem Dämpfen einem sich langsam steigernden Druck unter hydraulischen Pressen ausgesetzt, wobei Oel und Wasser abläuft. Dann werden sie in offenen Kesseln mit Wasser gekocht, um das Fett vollständig zu gewinnen, und hierauf dem Dampfdruck ausgesetzt. Das Dämpfen der frischen Fischmassen ist mit einiger Schwierigkeit verbunden, indem die Fische sich bald so fest zusammenlegen, daß es den Dämpfen schwer wird, überall gleichmäßig auf die Massen einzuwirken; es entsteht ein ungleichmäßiges, theils aus halbgedämpften, theils aus zu stark gedämpften (allzusehr entleimten) Massen bestehendes Product.

Diesem Uebelstande zu begegnen, hat M. Friedrich in Plagwitz-Leipzig einen horizontal liegenden, rotirenden Dämpfer construirt, der aus einem äußeren festliegenden und einem inneren rotirenden Cylinder besteht. Der letztere ist aus gelochtem Blech gefertigt und dient zur Aufnahme der Fische. Sobald der Dampf die gewünschte Spannung erhalten hat, wird dieser Cylinder in langsame Rotation versetzt, wodurch die in ihm enthaltenen Massen fortwährend gelockert werden und immer neue Oberflächen der Einwirkung des Dampfes sich darbieten. Das Condensationswasser sammelt sich in dem unteren Theile des äußeren Cylinders an, wird abgelassen und zu „Fischleim" verarbeitet.

Die gedämpften Fische sind so wasserreich, daß sie mit Hülfe hydraulischer Pressen oder Centrifugalmaschinen möglichst entwässert werden müssen, bevor man sie auf die Trockendarren bringt; die gedörrten Massen sind dann mit Leichtigkeit in ein staubfeines Pulver zu verwandeln.

Jenachdem das Rohmaterial vorzugsweise aus den phosphorsäurereichen Gräten oder dem stickstoffreichen Fleisch der Fische besteht, wird das Product bald relativ reich an Stickstoff, bald relativ reich an Phosphorsäure sein. Im Durchschnitt pflegt das norwegische Fischmehl (Fischguano) 7 bis 9 Proc. Stickstoff und 12 bis 16 Proc. Phosphorsäure zu enthalten.

Ein dem Fischmehl ähnliches Fabrikat wird in Varel an der Jade aus den in der Nord- und Ostsee massenhaft gefangenen kleinen Krebsen, den sogenannten Granaten, dargestellt, und als Granatguano in den Handel gebracht.

Die Krebse werden zur Gewinnung des Eiweißes zunächst erhitzt, darauf zur Entfernung des Wassers gepreßt, alsdann auf eisernen Platten bei circa 80° C. geröstet und schließlich zermahlen. Das Fabrikat stellt ein hellgelbes Mehl mit schimmernden Partikelchen, welche von den Schalen der Thiere herrühren, dar.

Wie aus den Fischereiabfällen das Fischmehl, so wird in ähnlicher Weise aus den Cadavern anderer Thiere, aus den Abfällen von Schlächtereien, den Rückständen der Fleischextractfabrikation in Fray-Bentos das Fleischdüngemehl dargestellt.

Die Fleisch- und Knochenmassen werden in bekannter Weise zunächst gedämpft, wobei man Leim und Fett gewinnt, darauf (das Fleisch nach voraufgegangenem Abpressen) gedörrt und schließlich mit Hülfe der früher bereits beschriebenen Zerkleinerungsmaschinen zu einem feinen Pulver zermahlen.

Zur Zerkleinerung des getrockneten Fleisches verwendet man zweckmäßig den von M. Friedrich construirten „Reißwolf" (s. S. 82).

Die Leipziger Fleischmehlfabrik, welche jährlich circa 20000 Ctr. producirt, liefert ein Mehl von 7 bis 8 Proc. Stickstoff und 8 bis 10 Proc. Phosphorsäure.

Etwas ärmer an Stickstoff und reicher an Phosphorsäure ist gewöhnlich das aus Fray-Bentos stammende Fleischdüngemehl, zu dessen Darstellung vorzugsweise die Knochen, Klauen, Sehnen und andere Abfälle der geschlachteten Thiere dienen, während die Fleischextractionsrückstände in erster Linie zur Fabrikation des höher zu verwerthenden Fleischfuttermehls dienen.

Rücksichtlich ihrer Zersetzbarkeit stehen Fleisch- und Fischmehl ungefähr in der Mitte zwischen gedämpftem Knochenmehl und rohem Peruguano; sie kommen etwas schneller zur Wirkung als das erstere, weil sie reicher sind an leicht zersetzbarer Stickstoffsubstanz, sie wirken dagegen langsamer als der rohe Peruguano, weil in letzterem ein Theil des Stickstoffs und der Phosphorsäure bereits in löslichem Zustande vorhanden ist und auch seine unlöslichen Stickstoffverbindungen sich schneller im Boden zersetzen, als die Fleisch- oder Knorpelsubstanz des Fisch- und Fleischmehls.

D. Die kalihaltigen Düngemittel.

Allgemeines. Vor der Entdeckung des unermeßlichen Salzlagers bei Staßfurt wurden für die Gewinnung von Kalisalzen nur beschränkte Quellen von der Natur geboten.

Die Holzasche, welche man in waldreichen Ländern (Amerika, Rußland, Gallizien, Illyrien, Schweden) in großen Massen darstellte, die Schlempe, welche bei der Verarbeitung der Rübenmelasse gewonnen wird, die Salpetererde aus Ungarn, Bengalen &c., die Mutterlauge endlich, welche bei der Gewinnung von Kochsalz aus Soole oder Meerwasser resultirt, und die salzreiche Asche der Strand- und Seepflanzen bildeten bis zum Jahre 1861 das zur Darstellung der verschiedenen Kalisalze zur Verfügung stehende Rohmaterial.

Aber dies Material reichte nicht hin, den in beständiger Steigerung begriffenen Kalibedarf der Industrie, noch weniger den der Landwirthschaft zu befriedigen, und dabei wurde in der Landwirthschaft der Kalimangel noch schwerer, als in der Industrie empfunden. Der Landwirth war nicht im Stande, seinen durch den Bau von Futterpflanzen, Hackfrüchten und Handelsgewächsen erschöpften Feldern Kali zuzuführen; 50000 Ctr. Kalisalze wurden den Magdeburger Feldern alljährlich in Form von Schlempekohle entführt und kein Ersatz dafür geboten, auch erkannte man bald, daß die „Müdigkeit“ vieler Aecker für gewisse Culturpflanzen oft auf einen Mangel an disponibelem Kali zurückzuführen sei, der durch eine forcirte mechanische Bearbeitung des Bodens, oder durch Brache, Fruchtwechsel, Anwendung lösender Salze, wie Gyps, Kochsalz, Kalk, nur vorübergehend gehoben werden konnte.

Der rapiden Steigerung des Kalibedürfnisses aber stellte sich sogar eine erhebliche Abnahme der hauptsächlichsten Kaliquelle entgegen.

Höhere Holzpreise verminderten die Aschenproduction, bessere Verkehrsmittel ermöglichten für das bislang nur zur Pottaschenfabrikation verwendete Holz eine höhere Verwerthung, die Erkenntniß von der Wichtigkeit einer rationellen Forstcultur und der Nützlichkeit der Wälder brach sich mehr und mehr Bahn und setzte der Waldverwüstung eine Grenze: die ergiebigste Kaliquelle drohte somit allmählig zu versiegen.

Man sah sich nach neuen Quellen um. Das aus der rohen Schafwolle auszuwaschende Kali wurde auf Pottasche verarbeitet; man versuchte das Kali des Feldspathes durch Behandlung mit Kalk &c. löslich, insbesondere es für die Zwecke der Landwirthschaft nutzbar zu machen, indem man mit gemahlenem, oder compostirtem, oder gar durch Schwefelsäure aufgeschlossenem Feldspath hier und da zu düngen anfing.

Alle diese Versuche aber hatten wenig Erfolg. Die Wollwäschereien fabricirten zwar mit gutem Vortheil größere Mengen von Pottasche, aber gegen den

großen Bedarf an Kali waren diese Quantitäten gering. Düngungen mit Feldspathpräparaten hatten eine unsichere Wirkung und konnten überhaupt nur da angewendet werden, wo das kalihaltige Mineral leicht zu beschaffen war.

Balard war es, der endlich den Vorschlag machte, die in der That unerschöpfliche Quelle von Kalisalzen, welche das Meerwasser darbietet, in größerem Maßstabe auszunutzen. Beim Eindampfen des Meerwassers gelangen die verschiedenen salzartigen Bestandtheile desselben je nach ihrer verschiedenen Löslichkeit und ungleichem Verhalten zu heißem und kaltem Wasser mechanisch getrennt zur Abscheidung. Gyps und Kochsalz scheiden sich zuerst ab, dann folgen die schwefelsauren Verbindungen des Kalis und der Magnesia, während Chlorkalium und Chlormagnesium die Hauptbestandtheile der „Mutterlaugensalze“ bilden.

Balard's Arbeiten waren von gutem Erfolg begleitet und hatten eben Aussicht auf eine Verwerthung im Großbetrieb gewonnen, als — das ungeheure Staßfurter Salzlager mit allen im Meerwasser vorkommenden Salzen aufgefunden wurde und diese Entdeckung die ganze Kalifrage zu einem für Landwirthschaft und Industrie gleich befriedigenden Abschluß brachte.

„Was nach Balard's genialem Plane erst auf künstlichem Wege geschaffen werden mußte, nämlich die Abdampfung großer Mengen Meerwasser, das war in Staßfurt schon von der gütigen Natur fertig vorbereitet, indem die festen Bestandtheile eines riesigen Meerbeckens — Gyps, Kochsalz, Magnesia- und Kalisalze — theils rein, theils in Verbindung mit einander so regelmäßig, wie es nur in der Krystallisirschale des Chemikers geschehen konnte, in unerschöpflichen Massen aufgespeichert waren“ *).

Unermeßliche und technisch unerschöpfliche Massen von Kalisalzen waren plötzlich aufgedeckt, alle bisherigen Kaliquellen mit einem Schlage in den Hintergrund gedrängt und der Landwirthschaft war jetzt in nie geahntem Maße die Möglichkeit gegeben, eine rationelle und rentabele Kalidüngung anzuwenden, auch auf kaliarmem Boden kalireiche Gewächse, wie Zuckerrüben, Hopfen, Taback, Kartoffeln 2c., zu bauen und diese im Hinblick auf die großen Kornimporte aus Rußland und Nordamerika jetzt doppelt wichtigen Culturen überall zu forciren, ohne eine Erschöpfung des Bodens an Kali hervorzurufen. —

Für die Darstellung der kalireichen Handelsdünger kommen ausschließlich die Salze des Staßfurter und des einige Jahre später entdeckten Kaluszer (Galizien) Salzlagers zur Verwendung.

---

*) F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Staßfurt 1875, S. 77.

Die Salzablagerungen bei Staßfurt und Kalusz*).

Nachdem schon seit langer Zeit das Magdeburg-Halberstädter Becken als die Lagerstätte bedeutender Steinsalzmassen erkannt worden war und die an verschiedenen Stellen zu Tage tretenden oder künstlich aufgeschlossenen gehaltreichen Soolen, sowie das Vorkommen von Gyps und Anhydrit die Punkte bezeichnet hatten, wo man auf Erfolge bei Bohrversuchen rechnen durfte, wurde durch ein von Reinwarth sowie von Karsten gegebenes Gutachten die preußische Regierung veranlaßt, am 3. April 1839 bei Staßfurt ein Bohrloch behufs Aufsuchung von Steinsalz ansetzen zu lassen. Im Jahre 1843 traf man in 256 m Tiefe die oberste Decke des Salzgebirges, bohrte noch weitere 325 m in das Steinsalz hinein und beendete damit in einer Gesammttiefe von 581 m (im Mai 1851) den Bohrversuch.

Die erste gesättigte Soole von 1·205 specif. Gew. hatte man bereits in einer Tiefe von 247½ m gefunden, allein diese Soole hatte einen ausnehmend bitteren Geschmack und zeigte bei näherer Untersuchung einen Gehalt von kaum 16 Proc. Kochsalz neben 13 Proc. Chlormagnesium, sie war demnach zur Versiedung unbrauchbar.

Ueber diese nach damaliger Auffassung unerwünschte Zusammensetzung der Soole war man um so besorgter, als mit zunehmender Tiefe des Bohrloches der Gehalt an Chlornatrium sich noch mehr verminderte, der Gehalt an Chlormagnesium dagegen zunahm. Bei einer Tiefe von 424 m erhielt man eine Soole von 1·30 specif. Gew., welche in 100 Gewthln. enthielt:

4·01	Theile	schwefelsaure Magnesia,
19·43	„	Chlormagnesium,
2·24	„	Chlorkalium,
5·61	„	Chlornatrium,
31·29	Theile.	

So ungünstig nun auch diese — allerdings unrichtig gedeuteten — Resultate den Unternehmern erschienen, so schöpfte man doch bald aus der von Professor Marchand zuerst ausgesprochenen Vermuthung, daß das untere Flötz keine Magnesiasalze enthalten werde, vielmehr der Ursprung des in den Soolen enthal-

*) F. Bischof, Die Steinsalzwerke bei Staßfurt 1875; C. Reinwarth, Steinsalzablagerung bei Staßfurt und die dortige Kaliindustrie 1871; Dr. W. Rohde, Die Steinsalzlager in Staßfurt ꝛc. 1873; E. Reichardt, Das Steinsalzbergwerk Staßfurt 1866; Kerl, Encyclop. Handbuch der technischen Chemie 1876 III; ferner verschiedene Aufsätze in „Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen“, „Berggeist“, „Berg- und hüttenmännische Zeitung“ u. s. w.

tenen Chlormagnesiums ꝛc. anderswo gesucht werden müsse, neue Hoffnung. Durch die bei den Bohrversuchen zu Tage geförderten Stückchen Steinsalz von 94 Proc. Chlornatrium, sowie durch Untersuchungen von Bischof und Karsten, welche ergaben, daß Salzgemenge oder Doppelsalze bei ihrer gemeinsamen Behandlung mit Wasser sich oft mit einseitiger Absonderung oder auch unter wechselseitiger Umsetzung und Absonderung des einen der Zersetzungsproducte sich auflösen und daß demnach die Zusammensetzung der Soole nicht mit der Zusammensetzung des Salzes, aus welchem sie sich gebildet hat, übereinstimmt, gewann die von Marchand ausgesprochene Vermuthung immer mehr an Wahrscheinlichkeit, so daß man sich bald zu der Ueberzeugung gedrängt fühlte, daß nur im Hangenden des Steinsalzlagers Magnesiasalze sich finden würden, und daß man unter dem Hangenden ein nur mit Anhydrit verunreinigtes Steinsalz bestimmt erwarten dürfe.

Die preußische Regierung fühlte sich daher bewogen, Steinsalz-Bergbau in Staßfurt durch zwei Schächte (einen Kunstschacht und einen Förderschacht) zu eröffnen.

Der erste Schacht, dem geistigen Begründer Staßfurts zu Ehren „v. d. Heydt“ genannt, wurde, nachdem von v. Carnall ein Plan zur Aufnahme eines Steinsalzbergwerkes in Staßfurt aufgestellt war, am 4. December 1851, der zweite (v. Manteuffel) am 31. Januar 1852 angehauen, und nach Verlauf von 5 Jahren wurde die jetzige unterste Abbausoole in 335 m Tiefe erreicht, nachdem das erste „unreine“ Salz bereits in 256 m Tiefe angetroffen war.

Beide Schächte wurden durch Querschläge mit einander verbunden. Die Vorrichtungen zur Ausrichtung der Lagerstätten begannen mit dem Jahre 1857, und von hier ab datirt die bergmännische Gewinnung der Salze, welche auf horizontalen Abbausoolen durch streichende Strecken und querschlägig hiergegen gerichtete $8^1/_2$ bis 24 m breite und $8^1/_2$ m hohe Abbauörter mittelst Firstenbetriebes geschieht.

Im Jahre 1858 wurde auch in dem benachbarten Herzogthum Anhalt durch zwei 1167 m von den preußischen entfernt liegende Schächte der Bergbau auf Steinsalz begonnen, welcher schon nach wenigen Jahren (1862 begann die Förderung) große Bedeutung erhielt.

Die Schächte haben folgende geognostische Durchschnitte ergeben*):

---

*) Kerl, Encyclop. Handbuch d. techn. Chemie 1876 III, 1294.

	Preußischer Schacht		Anhaltischer Schacht	
	Mächtigkeit m	Ganze Tiefe m	Mächtigkeit m	Ganze Tiefe m
Aufgeschüttetes Gebirge und Diluvialkies	8·473	8·473	6·276	6·276
Rothe Schieferletten mit Bändern von feinkörnigen Sandsteinen, Roggenstein u. festem grauen Kalkstein	179·748	189·221	—	—
Fester Gyps und Anhydrit, oben hell und von strahliger Textur, unten dicht und mit Mergel vermischt	60·249	249·471	116·047	123·009
Salzthon, dunkle bituminöse Mergel mit Anhydrit u. Steinsalz	6·589	256·061	17·301	150·624
Abraumsalze; zerfließliche Magnesia- und Kalisalze	49·580	305·614	43·932	194·566
Reines Steinsalz mit Anhydritschnüren	28·869	333·510	25·104	219·660

Nachdem diese verschiedenen Schichten abgeteuft und die geognostischen Verhältnisse und Ablagerungen der verschiedenen Salzschichten klarer aufgedeckt waren, fing namentlich auf preußischem Gebiet auch die Privatindustrie an sich zu regen. Hauptsächlich drei Gesellschaften unternahmen größere Bohrversuche und gingen zum Abteufen von Schächten über. Es waren dies die Gesellschaft Agathe, welche bei Löderburg einen Schacht ansetzte, die Genossenschaft von Riebeck, Lehmann und G. Bischof, sodann Douglas bei Westeregeln.

Den übereinstimmenden Beobachtungen gemäß, welche man bei den bisherigen Aufschlüssen gewonnen, hat man, nach söhliger Entfernung (der Fallwinkel nach Westen beträgt bei Staßfurt im Durchschnitt 30°) gemessen, es mit einem 490 m mächtigen Lager zu thun, welches seiner chemischen Zusammensetzung gemäß sich nach Bischof in vier über einander liegende Schichten theilen läßt, deren Grenzen sich indessen keineswegs genau bezeichnen lassen, weil ein Uebergang von der einen zur anderen Abtheilung mit allmähliger Veränderung der chemischen Constitution stattfindet.

Die unterste Schicht, die „Anhydritregion“, besteht aus einem etwa 330 m mächtigen Lager von meist wasserklarem, nur mit $6^1/_2$ mm starken Anhydritschnüren durchzogenem Steinsalz. Die Anhydritschnüre, welche auf der nach oben gekehrten Seite glatt, nach unten verästelt und mit dem Steinsalz verwachsen

sind, werden von den Bergleuten **Jahresringe** genannt, und in der That läßt sich annehmen, daß jede solche Anhydritschicht den Steinsalzabsatz eines Jahres begrenzt (s. w. u.).

Auf die Anhydritregion folgt eine 62 m mächtige Schicht eines durch wenig Magnesia- und Kalisalze verunreinigten, mit Polyhalitschnüren durchsetzten Steinsalzes: die „**Polyhalitregion**“.

Hier ist das Steinsalz mehr derbe; wasserhelle Krystallstücke kommen weniger vor.

Die Formel des krystallisirten Polyhalit ist:

$2CaSO_4 + MgSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$ und die chemische Untersuchung des Staßfurter Polyhalit ergab in naher Uebereinstimmung damit:

3·49 Chlornatrium (zufälliger Bestandtheil),
42·64 schwefelsauren Kalk = 2 Aequivalente,
19·76 schwefelsaure Magnesia = 1·05 Aequivalente,
27·90 schwefelsaures Kali = 1·02 Aequivalente,
5·75 Wasser = 2·04 Aequivalente.

Ueber der Polyhalitregion liegt eine 56 m mächtige Schicht eines Salzes, welches aus

87·1 schwefelsaurer Magnesia und
12·9 Wasser

besteht, und die Formel

$$Mg\,SO_4 + H_2O$$

hat. Dem Präsidenten der k. Leop.-Carol. Akademie **Kieser** zu Ehren wurde dieses Salz Kieserit und die ganze hierher gehörige Abtheilung des Lagers die „**Kieseritregion**“ genannt.

Der Kieserit ist weißlich grau, durchscheinend, an der Luft trübe werdend, indem er das Bestreben hat, unter Aufnahme von 6 Aeq. Wasser allmählig in Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$) überzugehen.

Mit Wasser behandelt, geht der Kieserit zunächst in eine feste cementartige Masse über, wobei er ein größeres Volumen annimmt, und löst sich schließlich, aber sehr langsam, zu 40 Theilen in 100 Theilen Wasser von 18 bis 19° C. auf.

Die Kieseritschicht kann man als zusammengesetzt annehmen aus:

65 Theilen Kochsalz,
17 „ Kieserit,
13 „ Carnallit,
3 „ Chlormagnesiumhydrat,
2 „ Anhydrit.

Die oberste, 42 m mächtige Abtheilung des Staßfurter Salzlagers: die „**Carnallitregion**“ endlich, wird aus der Gruppe der bunten bitteren Salze, früher auch **Abraumsalze** genannt, gebildet, und enthält vorwiegend das in mächtigen Bänken vorkommende, aus Chlorkalium und Chlormagnesium bestehende

Doppelsalz, welches von H. Rose dem für den preußischen Bergbau verdienten Herrn v. Carnall zu Ehren mit dem Namen Carnallit belegt wurde.

Dies für die Staßfurter Industrie wichtigste Salz hat die Formel:

$$KCl + MgCl^2 + 6\,H_2O.$$

Im reinen Zustande ist der Carnallit farblos, wasserklar, krystallinisch in grobkörnigen Aggregaten, von muscheligem Bruch und besteht aus:

	Rose	v. Oesten	Schwert
Chlormagnesium . .	31·46	30·51	36·03
Chlorkalium . . .	24·27	24·27	27·41
Chlornatrium. . .	5·10	4·55	0·23
Chlorcalcium . . .	2·62	3·01	—
Schwefelsaurem Kalk	0·84	1·26	1·14
Eisenoxyd	0·14	0·14	—
Wasser.	35·57	36·26	36·33

Am häufigsten tritt der Carnallit als ein schön roth gefärbtes Mineral mit lebhaftem Perlmutterglanz auf. Die rothe Färbung rührt von einer Beimengung von Eisenglimmer oder Eisenoxydhydrat her, die aber so gering ist, daß selbst in den dunkelsten Varietäten nur 0·075 Proc. der Eisenverbindungen vorkommen. In Wasser ist der Carnallit leicht löslich und zerfließt an der Luft.

Die Carnallitregion wird nicht von einer homogenen Salzmasse ausgefüllt; die einzelnen abgelagerten Salze haben sich vielmehr in ziemlicher Reinheit mit scharfer Begrenzung neben einander gruppirt und bilden so eine Reihenfolge von 0·01 bis 1 m starker buntgefärbter Schichten. Der Kieserit hat seine weißlich graue Farbe bewahrt; das Steinsalz ist meistens von bituminösen Substanzen, die überhaupt in dieser oberen Lage häufiger auftreten, dunkel gefärbt, und der Carnallit zeigt die verschiedensten Farben vom Wasserhellen, Hellrothen durch alle Nüancen bis zum Braunrothen hindurchgehend. Man kann diese Abtheilung des Lagers als zusammengesetzt betrachten aus*):

55 Proc. Carnallit,
25 „ Kochsalz,
16 „ Kieserit,
4 „ Chlormagnesiumhydrat.

Der Carnallit dient zur Gewinnung des **Chlorkaliums**, welches letztere Salz wiederum den Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Kalisalze (schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali) bildet.

Neben dem Carnallit finden sich in dieser Abtheilung noch eine Reihe anderer zum Theil werthvoller Salze, welche man als secundäre Bildungen anzusehen hat; die wichtigsten unter ihnen sind die folgenden.

1. Der **Kainit** (*καινος* neu, ungewöhnlich), ein hartes, farbloses, oder gelbliches, auch röthlich gefärbtes, fast durchscheinendes Salz, welches hier und da

*) Bischof a. a. O. S. 40.

deutliche Krystallisationen zeigt. Der Kainit besteht aus Schwefelsäure, Kali, Magnesia, Chlor und Wasser, kommt sehr selten rein vor, so daß über seine Zusammensetzung noch einige Zweifel herrschen. Stöchiometrisch besteht er

entweder

$$(K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O)$$

aus

35·01	Proc.	schwefelsaurem Kali,
24·14	„	schwefelsaurer Magnesia,
19·12	„	Chlormagnesium,
21·73	„	Wasser,
100·00	Proc.	

oder

$$(2KCl + 2MgSO_4 + 6H_2O)$$

aus

29·98	Proc.	Chlorkalium,
48·29	„	schwefelsaurer Magnesia,
21·73	„	Wasser,
100·00	Proc.	

In feuchter Luft ist der Kainit zerfließlich, in Wasser leicht löslich.

Im anhaltinischen Schacht bildet der Kainit in den obersten den Carnallit überdeckenden Lagern mächtige Bänke, aus denen schon gegen 3 Millionen Centner werthvolle Salze gebrochen wurden; dagegen tritt er in weit geringerem Maße in den tiefer liegenden preußischen Schächten auf.

Der im Großen geförderte Kainit ist innig mit Steinsalz verwachsen und enthält neben 25 bis 29 Proc. von letzterem etwa 22 bis 25 Proc. schwefelsaures Kali.

Die durchschnittliche Zusammensetzung des aus Kainit und Steinsalz bestehenden Ganges ist nach Prietze*):

Schwefelsaures Kali	25	Proc.
Schwefelsaure Magnesia	14	„
Chlormagnesium	14	„
Chlornatrium	32	„
Thon	2	„
Wasser	13	„

Der Kainit wurde im Jahre 1865 entdeckt. Er wird in gemahlenem Zustande als solcher oder mit anderen Salzen vermengt zur Düngung verwendet; auch hat man, bislang allerdings mit ungünstigem Erfolge, ihn zur Darstellung von schwefelsaurem Kali zu verwenden versucht (s. w. u.).

2. Der Sylvin, ein im Carnallit und Kieserit eingebettetes Salz, farblos, oder bläulich gefärbt, und durchsichtig wie Steinsalz, bald aus reinem Chlorkalium

*) Kerl a. a. O., S. 1299.

bestehend, bald geringe Beimengungen von Chlornatrium, Sulfaten, Chlormagnesium und Sand enthaltend. Der Sylvin findet sich bisweilen in 2½ Kilo schweren Stücken in größeren Nestern, umgeben von Steinsalz, Carnallit, Boracit in flachen 0·6 m großen Drusen, deren Wände mit prachtvollen Krystallisationen bedeckt sind.

In Folge eines geringen Gehaltes an Chlormagnesium werden die Krystalle leicht feucht und erhalten einen matten Glanz.

In der Carnallitregion finden sich ferner noch:

3. Der Tachhydrit, ein ungemein leicht zerfließendes, wachs- bis honiggelbes Salz von der Formel:

$$CaCl^2 + 2 MgCl_2 + 12 H_2O.$$

4. Der Boracit (Staßfurtit), in Knollen von mikroskopischer bis Kopfgröße vereinzelt vorkommend, feinkörnig bis dicht, weiß wie Kreide, bisweilen auch gelb, grün, braun, grau gefärbt. Seine Zusammensetzung ist:

$$2 Mg\ 3 Bo_8 O_{15} + MgCl_2.$$

5. Der Schönit (Pikromerit), aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia bestehend:

$$K_2SO_4 + MgSO_4 + 6 H_2O.$$

6. Der Reichardtit von der Formel:

$$MgSO_4 + 6 H_2O.$$

7. Der Astrakanit von der Formel:

$$Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4 H_2O.$$

Für die Düngerfabrikation hat unter diesen letztgenannten Mineralien nur noch der auf dem Kainit krustenartig aufsitzende Schönit oder Pikromerit ein Interesse, während die übrigen Salze — mit Ausnahme des werthvollen Boracits — bislang keine technische Verwendung gefunden haben.

Die Vertheilung der hauptsächlichsten Mineralien im Staßfurter Salzlager auf die verschiedenen Regionen ist nach G. Krause*) folgende:

---

*) G. Krause, Die Industrie von Staßfurt und Leopoldshall und die dortigen Bergwerke 1877, S. 25.

	Steinsalz Proc.	Anhydrit Proc.	Polyhalit Proc.	Kieserit Proc.	Carnallit Proc.	Tachhydrit Proc.
Anhydrit-Region . (330 m)	95·5	4·5				
Polyhalit-Region . (62 m)	91·2	0·66	6·63	—	—	1·51
Kieserit-Region . . (56 m)	65·0	2·0	—	17·0	13·0	3·0
Carnallit-Region . (42 m)	25·0	—	—	16·0	55·0	4·0

Die durchschnittliche Zusammensetzung des ganzen Lagers ist:

Steinsalz	85·0	Proc.
Anhydrit	3·7	„
Polyhalit	0·8	„
Kieserit.	3·3	„
Carnallit	6·2	„
Tachhydrit.	1·0	„
	100·0	Proc.

Nachdem wir in vorstehenden Beschreibungen eine genügende Uebersicht über das Staßfurter Salzlager gegeben zu haben glauben, stellt sich uns nun die Frage nach dem Entstehungsproceß jener Ablagerungen entgegen, eine Frage, welche namentlich durch die klaren Darlegungen von Bischof*) wohl als hinreichend gelöst betrachtet werden kann.

Die Erscheinungen des Siedprocesses in den Salinen, sowie die unter unseren Augen sich vollziehende Bildung ähnlicher Salzablagerungen durch Verdunstung von Meerwasser (Elton-See, Bagdo-See, Todtes Meer) bieten der Beispiele genug für jenen großartigen im Magdeburg-Halberstädter Becken bereits vor der Trias-epoche stattgefundenen Verdunstungs- und Krystallisationsproceß.

Salzbäche, welche ihr Material aus umliegenden Salzgebirgen zogen, vielleicht auch Canäle, welche dem Großen Ocean Wasser entführten, flossen in einen See, der das Becken des heutigen Salzlagers ausfüllte. Der See hatte keinen Abfluß. Das während der nassen — unserem jetzigen Winter entsprechenden — Periode vom See aufgenommene Wasser wurde während der trockenen und warmen Periode durch Verdunstung wieder daraus entfernt. Schwefelsaurer Kalk schied sich — dem Pfannenstein in den Salinenkesseln oder dem Dornstein der

*) Bischof a. a. O. S. 62.

Gradirwerke entsprechend — zuerst ab, während Kochsalz und die übrigen Salze in Lösung bleiben. Das noch unbekannte Liegende des Salzlagers muß demnach unzweifelhaft aus schwefelsaurem Kalk bestehen. Salzwasserzuflüsse während der kälteren, Wasserverdunstung während der wärmeren Jahreszeit und Abscheidung von schwefelsaurem Kalk wiederholten sich so lange, bis das Seewasser sich zu einer gesättigten Soole angereichert hatte und nun nach erfolgtem Gypsniederschlage eine Abscheidung von Kochsalz als dem relativ geringst löslichen Salze eintreten mußte, während die übrigen salzartigen Verbindungen noch in Lösung blieben.

Somit war also die erste dünne Schicht krystallisirten Kochsalzes entstanden und diese Schicht wurde bedeckt von einer Mutterlauge, welche keinen schwefelsauren Kalk, kein Kochsalz, wohl aber noch schwefelsaure Magnesia, schwefelsaures Kali und die Chloride des Kaliums und des Magnesiums auflösen konnte. Wurde nun diese Mutterlauge durch das während der kälteren Jahreszeit zufließende Salzwasser mit neuen Mengen von schwefelsaurem Kalk, Kochsalz, den Sulfaten und Chloriden von Kalium und Magnesium bereichert, so mußten, wenn das Lösungswasser dieser neu zugeführten Salze während der wärmeren Jahreszeit wieder verdunstete, die zwei erstgenannten Verbindungen, nämlich der schwefelsaure Kalk und darauf das Kochsalz, da die Mutterlauge diese nicht mehr lösen konnte, zur Abscheidung gelangen, während die übrigen Salze, mit denen die Mutterlauge noch nicht gesättigt war, in Lösung blieben.

So entstand jährlich eine dünne Schicht von schwefelsaurem Kalk („Jahresring") und darüber eine Ablagerung von krystallisirtem reinem Kochsalz.

Diese abwechselnde Schichtung von schwefelsaurem Kalk und Kochsalz wiederholte sich so lange, bis die zurückbleibende, mit schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und Chlormagnesium sich immer mehr anreichernde Mutterlauge die beiden ersteren dieser Salze, die Sulfate, nicht mehr in Lösung zu halten vermochte. Das Steinsalz schied sich jetzt mit — zunächst noch geringeren — Mengen von Magnesia, Kali und Schwefelsäure verunreinigt ab und an Stelle der Schnüre oder Jahresringe von schwefelsaurem Kalk traten jetzt stärkere Zwischenlagerungen eines schwer löslichen, aus schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali bestehenden Salzes — Polyhalit —, welche später, also in höher liegender Schicht des Salzlagers, in aus schwefelsaurer Magnesia bestehende Lager — Kieserit — übergingen.

Auch mit Chloriden mußte die Mutterlauge schließlich sich so weit sättigen, daß neben dem auskrystallisirenden Kochsalz, der schwefelsauren Magnesia und dem schwefelsauren Kali auch ein Doppelsalz aus Chlorkalium und Chlormagnesium bestehend — Carnallit — in stärkeren Bänken zur Abscheidung gelangte, wie man es in der obersten Schicht des Staßfurter Lagers, der „Carnallitregion", vorfindet.

In Folge späterer durch Terrainveränderungen bewirkter erneueter Einwirkung von Wasser entstanden in secundärer Bildung — möglicherweise durch Einwirkung von Carnallit auf Kieserit — der Kainit und der Sylvin, sowie andere Salze von geringerer industrieller Bedeutung.

Dem günstigen Umstande, daß das Salzlager, nachdem es fertig gebildet war, von einer für Wasser undurchlässigen Thonschicht bedeckt wurde, ist es zuzuschreiben, daß auch die oberen Schichten leicht löslicher Salze dem Lager erhalten blieben, während solche bei anderen Steinsalzlagern in Folge territorialer Veränderungen entweder gar nicht zur Abscheidung gelangten, oder durch später zutretendes Wasser wieder gelöst und weggewaschen wurden.

Mit vorstehender Erklärungsweise der Bildung des Staßfurter Salzlagers steht nur noch ein Umstand in Widerspruch, nämlich der, daß der schwefelsaure Kalk sich nicht in Form von Gyps mit 2 Aeq. Wasser und die schwefelsaure Magnesia sich nicht als Bittersalz mit 7 Aeq. Wasser, sondern der erstere wasserfrei als Anhydrit und die letztere mit nur 1 Aeq. Wasser sich vorfinden, während doch beim Auskrystallisiren des Kalk- und Magnesiasulfates aus wässeriger Lösung und bei einer Temperatur, welche 50° wohl nicht überstiegen haben wird, diese nur durch Einwirkung von mindestens 100° C. darstellbaren Verbindungen sich nicht bilden konnten.

Bischof hält eine durch geologische Processe hervorgerufene nachträgliche Erhitzung des Salzlagers und dadurch bewirkte Entwässerung der Salze für möglich und macht rücksichtlich des auch dann noch bleibenden Räthsels, daß nämlich der Gyps und das Bittersalz Wasser verloren, der Carnallit und Tachhydrit aber ihr Wasser behalten haben, darauf aufmerksam, daß der Entwässerungsproceß unter einem Druck von 40 bis 50 Atmosphären stattgefunden habe und es wohl statthaft sei, anzunehmen, daß die Temperaturgrade, bei welchen das Wasser aus den verschiedenen Salzen getrieben werden konnte, andere waren, als wie solche jetzt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ermittelt werden, daß also z. B. der leichtlösliche Carnallit und Tachhydrit ihr Wasser bei der hypothetischen Temperatur von etwa 100° noch festhielten, während der Gyps und das Bittersalz dasselbe abgeben mußten.

Das Salzlager bei Kalusz. Außer in Staßfurt ist ein Vorkommen von Kalisalzen auf mehreren gallizischen Salzwerken schon längst beobachtet worden, dasselbe hat jedoch nur zu Kalusz industrielle Unternehmungen hervorgerufen.

Nachdem bereits in den 50er Jahren in dem Salzwerke zu Kalusz das Auftreten von reinem Sylvin — Chlorkalium — durch Prof. H. Rose constatirt worden war, führten die von Margulies und Tschermak in den Jahren 1868 und 1869 angestellten Nachforschungen zur Auffindung bauwürdiger Lager von Sylvin und der sehr bedeutenden, die von Staßfurt und Leopoldshall an Mächtigkeit weit übertreffenden Ablagerungen von Kainit.

Sylvin und Kainit sind, wie schon früher angedeutet, als secundäre Bildungen aus Carnallit und Kieserit anzusehen, womit auch das gänzliche Fehlen der letztgenannten Salze in den oberen Schichten des Kaluszer Salzlagers im Einklang steht.

Die Sylvinablagerungen bei Kalusz sind zwar nicht so mächtig, als die der Abraumsalze bei Staßfurt, aber der Sylvin ist rein und namentlich frei von Magnesiasalzen. Er findet sich in linsenförmigen Lagern im Haselgebirge — mit Thon vermischtem Steinsalz — eingeschlossen und zwar bilden nach den neuer

Aufschlüssen 30 bis 35 Proc. des Lagers Sylvin. Im mittleren Theile der Linsen finden sich starke, bisweilen 0·6 bis 0·9 m dicke Lagen von fast chemisch reinem Chlorkalium.

Die Kainitablagerungen bestehen durchschnittlich aus

61·77 Proc. Kainit,
10·80 „ Sylvin,
20·68 „ Chlornatrium,
5·65 „ Thon, Chlorcalcium und Spuren von Eisenverbindungen.

In Folge der unvollkommenen Förder- und Ventilationseinrichtungen und wegen Mangel an ausreichenden Schächten und leistungsfähigen Arbeitern ist die bisherige Production an Kalisalzen im Kaluszer Salzwerk eine nicht sehr bedeutende gewesen.

Im nördlichen Pendschab, in Mago, sind in den oberen Schichten des Salzlagers Sylvin und Kieserit gefunden worden. Dieses durch die Wiener Ausstellung*) bekannt gewordene Vorkommen hat eine technische Bedeutung wohl noch nicht erlangt.

Die Fabrikation der Kalisalze**).

Allgemeines. Die Nutzbarmachung der als werthlose „Abraumsalze" anfangs beseitigten Staßfurter Kalisalze wurde zuerst vom Oberberghauptmann Krug von Nidda angeregt. Schon im Jahre 1856 machte derselbe auf die Wichtigkeit des Staßfurter Kalivorkommens aufmerksam und im Jahre 1860 wurden auf Anregung der preußischen Regierung Düngungsversuche mit den Abraumsalzen — die jedoch in Folge unrichtiger Ausführung durchaus ungünstige Resultate ergaben — angestellt. E. Reichardt stellte die chemische Zusammensetzung der Staßfurter Mineralien fest und wiederum war es Krug von Nidda, auf dessen Anregung die königl. Bergbehörde sich entschloß, namhafte Quantitäten der kalihaltigen Abraumsalze an verschiedene chemische Fabriken zur Anstellung von Versuchen über die Verwerthung dieses Materials abzugeben.

Dr. A. Frank, die Firmen Wilhelm Siebel u. Söhne, Vorster u. Grüneberg und Leister u. Townsand waren besonders bemüht, praktische

*) Beilstein, Die chem. Großindustrie auf der Weltausstellung in Wien 1873, S. 34.

**) A. Frank, Staßfurter Kaliindustrie, Vorkommen und Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz (Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung 1875); G. Krause, Die Industrie von Staßfurt und Leopoldshall und die dortigen Bergwerke 1877; O. Kordel, Die Staßfurter Kalisalze in der Landwirthschaft 1868. Ferner die auf S. 121 angeführte Literatur.

Methoden zur Verarbeitung der Abraumsalze aufzufinden; ihre Arbeiten waren nicht ohne Erfolg, so daß, nachdem A. Frank, der verdienstvolle Förderer der Staßfurter Kaliindustrie, den Regierungen von Preußen und Anhalt ein auf die Verarbeitung der Abraumsalze bezügliches Promemoria überreicht hatte, welches die für die Fabrikation verschiedener reiner Kalisalze und Kalidüngemittel erforderlichen Anlagen erörterte und Rentabilitätsberechnungen enthielt, im Jahre 1861 drei Kalifabriken, nämlich die von A. Frank in Staßfurt, die von Fölsche (Siebel u. Söhne) in der Sudenburg bei Magdeburg und die von Vorster u. Grüneberg in der Sülze bei Staßfurt errichtet wurden.

Die weitere Entwickelung der Staßfurter Kaliindustrie ergiebt sich aus der in folgender Tabelle gegebenen Uebersicht*).

Es wurde an Abraumsalzen verarbeitet:

im Jahre	1863	in	11	Fabriken	64 400 000	Kilo
„ „	1864	„	18	„	138 750 000	„
„ „	1865	„	16	„	95 000 000	„
„ „	1866	„	18	„	172 600 000	„
„ „	1867	„	16	„	167 500 000	„
„ „	1868	„	18	„	201 650 000	„
„ „	1869	„	20	„	230 000 000	„
„ „	1870	„	21	„	312 200 000	„
„ „	1871	„	25	„	403 200 000	„
„ „	1872	„	33	„	514 200 000	„
„ „	1873	„	33	„	452 350 000	„

Nach G. Krause sind in den letzten Jahren in Staßfurt-Leopoldshall gefördert worden:

Jahrgang	Steinsalz Kilo	Kaliumsalz, Abfallsalz, Kieserit Kilo	Staßfurtit Kilo
	in Staßfurt		
1872	52 613 250	197 598 350	25 000
1873	52 200 000	162 566 900	16 550
1874	51 650 000	125 227 500	11 250
1875	55 051 300	151 503 825	10 400
	in Leopoldshall		
1872	2 795 525	291 966 800	
1873	10 816 450	287 354 400	
1874	23 233 400	301 550 650	

*) A. Frank, Staßfurter Kaliindustrie in Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung 1875; ferner G. Krause a. a. O.

in Staßfurt wurden gefördert vom Jahre 1857 bis 1875 zusammen	Steinsalz	836 871 650 Kilo
	Gemischte Salze . .	1 432 665 925 „
in Leopoldshall wurden gefördert vom Jahre 1861 bis 1874 zusammen	Steinsalz	70 819 005 „
	Gemischte Salze . .	1 752 784 937 „
	Summa	4 093 141 517 Kilo

1. Darstellung des Chlorkaliums.

Für die Chlorkaliumfabrikation dient der rohe Carnallit, wie er mit einem garantirten Normalgehalt von 16 Proc. Chlorkalium von dem Salzwerk geliefert wird und nach einer durch Handscheidung resp. Ausklaubung der stärkeren Steinsalzbänke vorgenommenen Aufbereitung in 100 Theilen enthält*):

circa 55 bis 65 Theile Carnallit (= 16 Proc. Chlorkalium),
„ 20 „ 25 „ Steinsalz (Chlornatrium),
„ 15 „ 20 „ Kieserit,
„ 2 „ 4 „ freies Chlormagnesium und Tachhydrit,

sowie geringe Mengen unlöslichen Anhydrits, Boracits, Mergels, Eisenglimmers ꝛc.

Wenn man reinen Carnallit in heißem Wasser löst, so krystallisirt beim Erkalten kein Carnallit, sondern reines Chlorkalium aus und bleibt eine Mutterlauge zurück, welche einen Theil des Chlorkaliums und die ganze Menge des Chlormagnesiums enthält. Dampft man diese Mutterlauge bis zum Krystallisationspunkt ein, so krystallisirt bei dem nun vorhandenen Ueberschuß von Chlormagnesium fast die ganze Menge des zurückgebliebenen Chlorkaliums in Form von Carnallit ($KCl + MgCl_2 + 6H_2O$) aus, welcher, von der chlormagnesiumhaltigen Mutterlauge befreit, durch Auflösen in Wasser und Krystallisirenlassen auf die gleiche Weise zu reinem Chlorkalium verarbeitet werden kann. Die Darstellung von reinem Chlorkalium aus reinem Carnallit ist demnach sehr einfach und bietet gar keine Schwierigkeit.

Da nun aber der rohe Carnallit nur ungefähr zur Hälfte aus dem reinen Doppelsalz besteht und die Beimengungen von Kochsalz und schwefelsaurer Magnesia (Kieserit) der Gewinnung von reinem Chlorkalium sehr hinderlich sind, so richtet man die Verarbeitung des Rohsalzes zunächst auf die Gewinnung eines möglichst reinen Carnallits.

Auf zwei verschiedenen Wegen kann man zur Gewinnung einer relativ reinen Carnallitlösung gelangen:

1. Man behandelt das Rohsalz mit einer geringeren Menge heißen Wassers, als zur vollständigen Auflösung des Salzes erforderlich ist, wodurch man, da das Chlorkalium-Chlormagnesiumdoppelsalz (Carnallit) sich leichter in Wasser löst,

*) A. Frank a. a. O.

als Steinsalz und Kieserit, unter Zurücklassung der letztgenannten Salze ein an reinem Carnallit bedeutend angereichertes Salzgemenge in Lösung erhält.

2. Man wendet anstatt reinen Wassers eine heiße Chlormagnesiumlauge an, welche den reinen Carnallit aufnimmt, Steinsalz und Kieserit dagegen nur in sehr geringer Menge löst. Beim Erkalten der Lauge krystallisirt der Carnallit aus und die Mutterlauge läßt sich zum Ausziehen neuer Salzmassen verwenden.

Nach der ersteren Methode wird in den meisten Fabriken gearbeitet. Das Rohsalz wird entweder nur in gröblich zerkleinertem Zustande in offenen Kesseln unter Dampfzuströmung durch einen durchlöcherten Siebboden und ohne Rührwerk gelöst, oder es wird das gemahlene Mineral in geschlossenen Kesseln mit Rührwerk und Dampfzuströmung behandelt.

Bei dem Lösen des Stücksalzes bleibt zwar etwas mehr Kali in den Löserückständen, doch die Lauge wird reiner als bei Anwendung gemahlenen Salzes. Die Vortheile und Nachtheile dieser beiden Variationen gleichen sich so ziemlich aus, indem der größere Kalisalzverlust, der bei der Anwendung des Stücksalzes entsteht, compensirt wird durch die Ersparung an Mahlkosten und durch die Möglichkeit, aus den Rückständen noch brauchbares Steinsalz und den Kieserit ohne Schwierigkeit zu gewinnen.

In neuerer Zeit ist in mehreren Fabriken mit Vortheil der Blake'sche Steinbrecher (Nußknacker) zum Vorbrechen der Stücksalze angewandt. Derselbe zersplittert vorzugsweise den spröderen Carnallit, läßt dagegen den mehr zähen Kieserit und das dichtere Steinsalz in großen Stücken durch und begünstigt dadurch die einseitige Lösung des Carnallits*).

Die Operation der Auflösung des Carnallits wird von B. Kerl**) wie folgt beschrieben:

a) Bei Stückform in offenen Kesseln. Der Carnallit wird mittelst eines Elevators oder Fahrstuhls zu den erhöht stehenden Lösekesseln geschafft. Die offenen cylindrischen Lösekessel von Eisenblech haben bei 2 m Durchmesser 4 m Tiefe und bei 16 cm Höhe, neuerdings in $1/3$ bis $1/4$ Höhe, über dem Hauptboden einen durchlöcherten Losboden; zwischen beiden liegt ein Dampfrohr. Der nach der Mitte geneigte untere Boden hat am tiefsten Punkte ein an einer Stange befestigtes Ventil, welch' erstere zum Oeffnen und Schließen des Ventils bis über den Kesselrand ragt. Ein über dem Ventil sich erhebender und über das Flüssigkeitsniveau hervorragender durchlöcherter Eisencylinder hält beim Ablassen der Lauge gröbere Stücke zurück. Ein über dem Losboden befindliches Mannloch dient zum Ausräumen der Rückstände. Ueber dem Lösegefäße befinden sich mit Hahnen versehene Reservoirs, die Wasser oder kochsalzhaltige, an Chlorkalium arme Laugen (Mutter-, Gaar-, Deck-, Aufkoch-, Absüßlaugen) zum Auflösen des Carnallits enthalten, welche mittelst Retourdampfes angewärmt werden können. Behuf Herstellung der Lösung läßt man aus den Reservoirs heiße Lauge und Wasser, so daß ein Gemisch von etwa 17 bis 20° B. Concentration entsteht (Lauge allein läßt mehr Carnallit ungelöst) bis zur Hälfte des Kessels einlaufen, giebt

*) A. Frank a. a. O.

**) B. Kerl, Encyclop. Handbuch d. techn. Chemie 1876, S. 1309.

durch Einleiten von Dampf andauernd Kochhitze und läßt alsdann aus dem Elevator durch einen blechernen Trichter Carnallit so lange einfallen, bis die Lauge 33° B. erhalten hat, worauf man das Ventil öffnet, und die Lauge in viereckige, aus Eisenplatten zusammengenietete und mit schlechten Wärmeleitern umgebene Klär- oder Absatzkästen abläßt (bei 5000 Kilo Carnallitfüllung etwa nach 3/4 Stunden, indem bei längerer Dauer sich zu viel Sulfate lösen würden). Große Lösekessel werden kleinen vorgezogen. Nach 3/4 bis 1 Stunde läßt man die geklärte blanke Lauge zur Krystallisation ab und spült den abgesetzten Schlamm (Kieserit, Anhydrit, Kalisalze, Boracit, Steinsalz, Thon, Eisenglimmer ꝛc.) entweder fort oder verarbeitet ihn auf Düngesalz, nachdem man die Lauge längere Zeit hat darauf stehen lassen, um auf demselben durch weitere Abkühlung sich mehr Kalisalze niederschlagen zu lassen. Der Rückstand im Lösekessel wird nochmals mit wenig Wasser oder dünnen Laugen aufgekocht, um noch rückständiges Chlorkalium auszuziehen und die erfolgende Lauge (Aufkoch- oder Absüßlauge) in das Reservoir oberhalb des Lösekessels gepumpt.

b) Gepulverter Carnallit in geschlossenen Kesseln (englische Fabrik von Leister u. Townsand). Die aus Eisenplatten zusammengenieteten, mit Holz bekleideten und mit einem hermetisch schließenden Eisendeckel versehenen Lösegefäße von etwa 3·14 m Weite und 3·77 m bis 4·39 m Tiefe haben an einer stehenden rotirenden Welle eiserne Arme, an welchen seitlich Messer und Kratzen angebracht sind, letztere in Gestalt von 200 Kilo schweren Eisenplatten, mittelst Charnieren an den Armen befestigt und beim Umgehen des Rührwerkes auf dem Boden des Kessels schleifend, wodurch die Stücke zerkleinert werden und man deren vorheriges Mahlen spart. Man löst eine Charge, etwa 30000 Kilo, während 1 1/2 Stunden in heißem Wasser und Abflußlaugen, läßt etwas klären, decantirt die Lauge mittelst einer im Kessel befindlichen Hebervorrichtung und läßt sie in die Krystallisirgefäße gelangen. Die trübe Lauge über dem Bodensatz gelangt in Klärbassins, dann zur Krystallisation; der Schlamm wird mit heißem Wasser ausgesüßt und das Waschwasser (Absüß- oder Abkochlauge) wieder zum Lösen verwendet, der Schlamm aber nach der Calcination auf Düngesalz mit etwa 20 bis 30 Proc. Kalisalz benutzt.

Die bei der Behandlung des Rohsalzes erhaltene Löselauge von circa 32° B. hat nach den von Th. Becker im Laboratorium der Frank'schen Fabrik ausgeführten Untersuchungen die folgende Zusammensetzung*):

	I.	II.
Chlorkalium	9·65	10·24
Chlornatrium	6·89	6·22
Chlormagnesium . . .	14·62	15·73
Schwefelsaure Magnesia .	4·11	3·74

Nachdem durch Abkühlung bis auf 60 bis 70° C. ein Theil des mitgelösten Kochsalzes mit wenig Chlorkalium aus dieser Lauge abgeschieden ist, liefert dieselbe einen ersten sehr kräftigen Anschuß von 65- bis 75procentigem Chlorkalium. Die

*) A. Frank a. a. O.

rückständige Lauge wird behufs weiterer Gewinnung des darin noch enthaltenen Chlorkaliums und Ausscheidung der mitgelösten schwefelsauren Magnesia und des Chlornatriums nur noch einmal (früher zweimal), dann aber gleich so weit eingedampft, daß sie einen starken Anschuß von Carnallit und eine arme Mutterlauge mit nur 1 bis 1·7 Proc. Chlorkalium giebt.

Es wird zur Zeit, wie auch früher, noch reichlich ein Drittel des in Arbeit genommenen Rohstoffes nicht direct zu Gute gemacht (100 Theile Chlorkalium von 80 Proc. Chlorkaliumgehalt erfordern etwa 750 bis 800 Kilo Rohsalz mit 16 Proc. Chlorkalium), doch findet das Fehlende zum Theil in Zwischenproducten, z. B. im Düngesalz, Verwerthung.

Die ganze Operation nebst den dabei resultirenden Producten wird aus der nachfolgenden von A. Frank und Th. Becker gegebenen Zusammenstellung klar*):

	KCl	$MgCl_2$	$NaCl$	$MgSO_4$	$CaSO_4$	H_2O	Unlösliches
Rohsalz	16	21	21·4	13	1·2	25·3	2·1
Lauge vom Lösekessel	9·65	14·62	6·89	4·11	0·08	Rest	—
Löserückstände	3·1	3·0	54·1	29·1	4·8	5·6	3·0
Erste Krystallisation	61·85	2·58	26·28	0·80	0·24	Rest	—
Rückständige Lauge von der ersten Krystallisation	4·89	17·58	4·83	3·66	—	—	—
Zur zweiten Krystallisation eingedampfte Lauge von 32° B. . .	6·92	20·58	3·67	5·34	—	—	—
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	3·66	6·33	67·08	1·70	—	—	—
Zweite Krystallisation	49·56	4·50	30·47	2·71	—	—	—
Rückständige Lauge von der zweiten Krystallisation	3·28	22·83	2·07	4·16	—	—	—
Zur dritten Krystallisation auf 36° B. eingedampfte Lauge. . .	5·08	28·48	0·35	3·04	—	—	—
Beim Eindampfen ausgeschiedenes Salzgemisch	11·36	4·41	56·10	12·24	—	—	—
Dritte Krystallisation	22·58	26·62	16·52	0·84	—	—	—
Letzte nicht mehr siedewürdige Lauge	0·61	31·32	—	3·17	—	—	—

Das in der ersten Krystallisation gewonnene Kalisalz wird ebenso wie das durch nochmaliges Lösen und Umkrystallisiren aus den späteren Krystallisationen erhaltene Chlorkalium durch Waschen (Decken) mit kaltem Wasser von Chlor-

*) A. Frank a. a. O.

natrium gereinigt. Da das Chlorkalium in kaltem Wasser weniger löslich ist, als das Chlornatrium, so wird von letzterem durch das Waschwasser mehr gelöst als von ersterem und das Product dadurch bis zu 80 bis 95 Proc. Chlorkaliumgehalt angereichert *). Die Waschwasser (Absüßwasser) dienen zur Auflösung neuen Rohsalzes, oder werden mit den Mutterlaugen verdampft.

Die zweite oben erwähnte Methode der Rohsalzverarbeitung, welche sich darauf gründet, daß der Carnallit in einer heißen Chlormagnesiumlauge löslich ist, während die letztere vom Steinsalz sehr wenig, vom Kieserit fast gar nichts auflöst, wurde zuerst von der Firma Ziervogel u. Tuchen in größerem Maßstabe durchgeführt.

Das gemahlene Rohsalz wird nach dieser Fabrikationsmethode mit heißer Chlormagnesiumlauge unter beständigem Umrühren mittelst mechanischer Rührwerke behandelt, wobei der Carnallitgehalt des Salzes in Lösung geht und beim Erkalten der Lauge nahezu vollständig wieder herauskrystallisirt, so daß die Mutterlauge immer wieder zur Behandlung neuer Salzmassen verwendet werden kann.

Die Verarbeitung des so gewonnenen nur mit wenig Chlornatrium verunreinigten Carnallits auf Chlorkalium ist einfach. Schon durch Zerrühren der Krystalle mit kaltem Wasser zersetzt der Carnallit sich in größtentheils ungelöst bleibendes Chlorkalium und in sich auflösendes Chlormagnesium. Balard und Merle gründeten auf diese Eigenschaft des Carnallits ein Verfahren, das sich aber wegen der allzufeinkörnigen, schlammartigen Beschaffenheit des dabei gewonnenen Chlorkaliums als unzweckmäßig erwies.

Der Carnallit wird jetzt in gleicher Weise wie die Nachproducte der Süßwasserlöungsmethode durch Einströmen von Dampf siedend gelöst, wobei dann aus der heißen Lauge ein grobkörniges Salz sich ausscheidet. Die eingedampfte Mutterlauge giebt Carnallit, der wie der erstgewonnene verarbeitet wird.

Das nach dieser Methode gewonnene Chlorkalium stellt nach dem Decken mit Wasser ein Salz von 98 bis 99 Proc. Chlorkaliumgehalt dar. Nach Frank läßt sich nach diesem Verfahren ohne complicirte chemische Operationen und ohne großen Verlust beim Decken das im Rohsalz enthaltene Chlorkalium sämmtlich in hochprocentiger Waare darstellen; dagegen erfordert das Verfahren eine größere Reihe maschineller Anlagen an Mühlen, Rührwerken &c., sowie sehr heißen, hochgespannten Wasserdampf, um eine zu starke Verdünnung der Rohlösung zu vermeiden. Für die Verarbeitung geringerer Rohsalze wird diese Methode den Vorzug verdienen, während bei sehr reichen Rohcarnalliten die vorherige Reindarstellung des Carnallits unnöthig ist.

Nachdem das auf die eine oder die andere Art gewonnene Chlorkalium gedeckt und so vollständig als möglich abgetropft ist, wird es entweder durch Centrifugen, oder — und zwar meist — auf mit Dampf oder abgehendem Feuer geheizten Darren oder endlich durch directes Feuer in Flammöfen getrocknet und dadurch versandfähig gemacht.

Die Chlorkaliumgewinnung aus dem Sylvin zu Kalusz ist wegen des

*) Die Erfolge des Deckens oder Absüßens hat G. Krause durch Analysen nachgewiesen; s. G. Krause, Die Industrie von Staßfurt-Leopoldshall 1877, S. 81.

gänzlichen Fehlens der Magnesiaverbindungen in diesen Salzen ungleich einfacher als aus dem Staßfurter Carnallit, sie wird aber durch den Thon- und Gypsgehalt des Salzes sehr erschwert.

Da das Chlornatrium sich in heißem Wasser in nahezu gleicher Menge als in kaltem löst, so wird bei der Behandlung des Sylvins mit einer kalt gesättigten heißen Lösung von dem vorhandenen Chlorkalium und Chlornatrium nur Chlorkalium aufgenommen, welches beim Abkühlen der Lauge wieder auskrystallisirt und die Mutterlauge zum Extrahiren neuer Mengen von Rohsalz verwendbar macht. Ohne jegliche Eindampfoperation läßt sich auf diese Weise sogleich ein magnesiafreies Chlorkalium aus dem Sylvin erhalten.

Die Technik des Verfahrens ist einfach. Man schafft die bis zu Bohnengröße zerkleinerten, auf etwa 22 bis 24 Proc. Chlorkalium und 30 bis 32 Proc. Chlornatrium gattirten Erze in Pfannen mit Losböden, und läßt erhitzte Mutterlauge (von einer früheren Krystallisation) darauf fließen. Vier Extractions- und vier Laugewärmepfannen sind derart combinirt, daß eine systematische Auslaugung stattfindet, indem die nach jedem Passiren eines Laugengefäßes von Neuem erhitzte Lauge zuletzt über das mit frischem Salz versehene Extractionsgefäß und von da in die Krystallisirbassins fließt. Diese Lauge hat einen durchschnittlichen Gehalt von 15 Proc. Chlorkalium und 17·4 Proc. Chlornatrium und enthält nach dem Auskrystallisiren bei Sommertemperatur 11·5 Proc. Chlorkalium und 20·6 Proc. Chlornatrium, und bei Winterkälte 7·2 Proc. Chlorkalium und 22·7 Proc. Chlornatrium.

Um das in den Löserückständen verbleibende Chlorkalium (20 bis 25 Proc. des ursprünglichen Gehaltes) zu gewinnen, oder um ärmere Sylvinerze von nur 10 bis 12 Proc. Chlorkalium zu verarbeiten, wird das Material bis zur Hinterlassung einer geringen Menge salzhaltigen Thones oder Gypsschlammes mit Wasser systematisch erschöpft, die erhaltene Lauge in einer Salinenpfanne so lange abgedampft, als sich reines Kochsalz abscheidet und bis sie eine Lösung von 15 bis 16 Proc. Chlorkalium und 16 bis 17 Proc. Chlornatrium darstellt, worauf der Inhalt der Pfannen schnell in Krystallisirbassins abgelassen wird, in denen das Chlorkalium auskrystallisirt.

Für Düngungszwecke werden zwei verschiedene Sorten von Chlorkalium in den Handel gebracht und zwar

1. Das sogenannte „fünffachconcentrirte“ oder 80procentige Chlorkalium. Dasselbe besteht aus circa 80 Proc. Chlorkalium, etwa 15 Proc. Chlornatrium, 1 Proc. schwefelsauren Salzen, dann Wasser und Unreinigkeiten.

2. Das sogenannte „dreifachconcentrirte“ Kalisalz, welches entweder aus dem bei der Abkühlung der Löselaugen zuerst ausfallenden Bodensatz besteht, oder durch Vermischen des 80procentigen Chlorkaliums mit den weniger kalihaltigen Abfällen (Schlamm und Bühnensalz) dargestellt wird. Es wird in diesem Salz ein Gehalt von 30 Proc. Kali garantirt und zeigt dasselbe nach den Untersuchungen von E. Heiden*) und E. Peters**) folgende Zusammensetzung:

---

*) E. Heiden, Lehrb. d. Düngerlehre II, 381.
**) Wochenbl. d. Annalen d. Landw. 1864, 308.

	Heiden	Peters	
Wasser	8·91	0·900	
Eisenoxyd	0·34	0·420	
Magnesia	0·75	—	
Schwefelsauren Kalk. .	3·27	1·600	kohlensauren Kalk
Schwefelsaure Magnesia	8·63	—	
Schwefelsaures Kali. .	—	4·745	
Chlormagnesium . . .	1·78	2·302	
Chlorkalium	47·23	56·246	
Chlornatrium. . . .	26·83	31·688	
Sand	1·47	1·199	
Kaligehalt.	29·85 Proc.	38·10 Proc.	

2. Darstellung des schwefelsauren Kalis.

Es ist vielfach versucht worden, den im Leopoldshaller Salzwerk sowie in Kalusz (weniger im Staßfurter Lager) vorkommenden Kainit, welcher aus schwefelsaurer Kalimagnesia und Chlormagnesium (K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ + $5H_2O$) besteht, als Material für die Darstellung von schwefelsaurem Kali zu verwenden, allein das relativ seltene Vorkommen reinen Kainits, die erhebliche Verunreinigung des Rohkainits, in welchem letzteren nur 22 bis 24 Proc. schwefelsaures Kali vorkommen, sowie der verhältnißmäßig hohe Preis desselben haben seine Verarbeitung zu reiner schwefelsaurer Kalimagnesia (Picromerit) beziehungsweise zu reinem schwefelsauren Kali bislang — in Staßfurter und Leopoldshaller Fabriken wenigstens — als unvortheilhaft erscheinen lassen. In Kalusz, wo das Kainitvorkommen ein sehr mächtiges und die directe Verwendung dieses Materials für landwirthschaftliche Zwecke eine unbedeutende ist, wird die Darstellung von schwefelsaurem Kali aus Kainit mit besserem Erfolge durchführbar sein.

Das (aus dem Carnallit gewonnene) Chlorkalium dient in den Staßfurter Fabriken als das Hauptmaterial zur Darstellung von schwefelsaurem Kali.

Nach einem von Grüneberg*) in den Staßfurter Werken der Firma Vorster u. Grüneberg ausgebildeten Verfahren wird das Chlorkalium mit Kieserit zusammen in heißem Wasser gelöst, wobei schwefelsaure Kalimagnesia und Chlorkalium-Chlormagnesium entstehen:

$$3KCl + 2MgSO_4 = MgSO_4, K_2SO_4 + KCl, MgCl_2,$$

welche Doppelverbindungen sich durch Krystallisation von einander trennen lassen. Die auskrystallisirende schwefelsaure Kalimagnesia löst man in Wasser auf

*) Dr. H. Grüneberg, Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung 1875, S. 404, und A. Frank ebenda, S. 366.

und läßt die heiße concentrirte Lauge auf fein krystallisirtes gesiebtes Chlorkalium wirken. Letzteres verwandelt sich dadurch bald in schwefelsaures Kali, welches nach dem Centrifugiren und Decken mit Wasser ein Salz von 95 Proc. reinem schwefelsauren Kali darstellt. Der Vorgang ist folgender:

$$K_2SO_4, MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + KCl, MgCl_2.$$

Aus dem in den Mutterlaugen zurückbleibenden Chlorkalium-Chlormagnesium wird auf bekannte Weise das Chlorkalium wiedergewonnen, welches man stets aufs Neue in den Kreislauf übergehen läßt und nur das Chlormagnesium eliminirt.

Eine andere Methode zur Darstellung von schwefelsaurem Kali beruht auf der Zersetzbarkeit des schwefelsauren Natrons durch Chlorkalium; des unvollständig vor sich gehenden Processes wegen ist diese Methode jedoch wieder aufgegeben worden.

Nach Frank's Ansicht ist die Darstellung des schwefelsauren Kalis unter Benutzung der schwefelsauren Magnesia (Kieserit) zwar chemisch ausführbar, wird aber, von dem für den Techniker allein maßgebenden commerciellen Standpunkte betrachtet, in Staßfurt nie praktisch werden können. Das reine Chlorkalium, wie solches für diesen Umsetzungsproceß erforderlich ist, läßt sich in einer Operation durch einfaches Uebergießen mit Schwefelsäure in dem gewöhnlichen Sulfatofen ohne große Mühe und Substanzverlust in schwefelsaures Kali convertiren und dabei noch ein mehr oder minder werthvolles, aber doch stets brauchbares Nebenproduct — die Salzsäure — erzielen. Auch die für Darstellung des schwefelsauren Kalis erforderliche schwefelsaure Magnesia muß erst durch complicirte Schlämmprocesse von den übrigen Beimengungen des Rohkieserits getrennt werden.

Das Grüneberg'sche Verfahren wurde daher zu Gunsten der auf Zersetzung des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure beruhenden Methode wieder aufgegeben. Neuerdings ist dasselbe freilich von zwei Firmen: Andrae u. Grüneberg in Stettin und Wünsche u. Göring in Leopoldshall — vielleicht unter veränderten Bedingungen — wieder aufgenommen, von letzterer Firma jedoch schon wieder aufgegeben worden.

Frank hält es für richtiger, die Schwefelsäure des Kieserit durch den sehr einfachen und wenig Apparate erfordernden Löse- und Ausfrierproceß für die Darstellung von schwefelsaurem Natron nutzbar zu machen (Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, in Lösung gebracht, zersetzen sich bei 5° C. in auskrystallisirendes schwefelsaures Natron und in Lösung verbleibendes Chlormagnesium*)) und die durch solche Art der Glaubersalzfabrikation im Gesammtbetriebe der Technik erübrigte beziehungsweise frei gewordene Schwefelsäure in den gleichfalls zur Benutzung frei gewordenen Sulfatöfen mit demselben reinen Chlorkalium, welches zur Darstellung von schwefelsaurem Kali dient, in einfachster und sicherster Weise zu schwefelsaurem Kali zu vereinigen und hierbei nicht allein ein immerhin

*) Siehe hierüber A. Frank a. a. O. und G. Krause, Die Industrie von Staßfurt und Leopoldshall 1877, S. 134.

werthvolles Product, die Salzsäure, zu gewinnen, sondern auch die mit Umkrystallisiren, Verdampfen ꝛc. nothwendig verbundenen Substanzverluste zu ersparen.

In Kalusz dagegen wird aus oben bereits angedeuteten Gründen die Darstellung von schwefelsaurem Kali aus Kainit eher durchführbar sein.

Für Düngungszwecke wird außer dem „reinen schwefelsauren Kali“ mit 90 bis 95 Proc. Kaliumsulfat ein „gereinigtes schwefelsaures Kali“ mit 70 Proc. Kaliumsulfat und 5 bis 10 Proc. schwefelsaurer Magnesia in den Handel gebracht.

In Folge des ungemein hohen Preises des schwefelsauren Kalis gegenüber dem in Form von Chlorkalium käuflichen Kali wird das erstgenannte Salz nur noch in den seltensten Fällen zur Düngung verwendet und scheint dasselbe trotz der in manchen Kreisen noch herrschenden übertriebenen Furcht vor Chlorverbindungen für landwirthschaftliche Zwecke auch vollkommen entbehrlich zu sein, sobald man das Chlorkalium in richtiger Weise anzuwenden versteht.

3. Die Fabrikation der magnesia- und kochsalzhaltigen Kalidüngesalze.

Bei der Fabrikation des Chlorkaliums und des schwefelsauren Kalis resultiren, wie oben gezeigt wurde, verschiedene an Kochsalz und schwefelsaurer Magnesia reiche Abfall- resp. Zwischenproducte von wechselndem Kaligehalt, welche entweder für sich oder mit reineren Kalisalzen — mitunter auch mit Kieserit — vermengt, meist unter sehr verworrenen Bezeichnungen als Düngemittel in den Handel kommen.

Unter dem Namen „rohes schwefelsaures Kali“ werden die beim Abdampfen der Carnallitlaugen (beziehungsweise der bei der Chlorkaliumbereitung entstehenden Mutterlauge) sich abscheidenden Salze (Bühnensalz, Fischsalz), oft auch die Löserückstände des Rohcarnallits, welche wesentlich aus Kochsalz und Kieserit bestehen und eventuell durch Zusatz von Chlorkalium auf den garantirten Kaligehalt (9 Proc.) gebracht werden, verkauft.

Die Fabrikation dieses Düngesalzes geschieht nach G. Krause*) in folgender Weise.

Die kalihaltigen Abfallsalze werden in Räume, die getrennt von der Chlorkaliumfabrik liegen, geschafft, durch Aufbringen auf eine geneigte Fläche von der anhängenden Lauge zunächst möglichst befreit und darauf bei hoher Temperatur (bis zu 800° C.) calcinirt. Man breitet das feuchte Salz in einer Schicht von 30 bis 50 cm Höhe auf der Sohle des Calcinirofens aus, bearbeitet es fleißig mit Harke, Kratze und Meißel, da die obere Decke desselben leicht schmilzt, während die unteren Schichten noch feucht sind. Nach 2 bis 6 Stunden wird die jetzt glasig aussehende Masse aus dem Ofen entfernt, auf Mühlen von der Construc-

*) G. Krause a. a. O.

tion der Kaffeemühlen gemahlen, in Säcke zu 100 bis 150 Kilo gefaßt und verladen.

Die Zusammensetzung dieses Düngesalzes ist eine ungemein wechselnde. Das Kali ist trotz der Bezeichnung „rohes schwefelsaures Kali“ in weitaus größter Menge als Chlorkalium darin vorhanden.

Constanter in seiner Zusammensetzung ist ein anderes, ebenfalls sehr kochsalzhaltiges Kalidüngemittel: der Rohkainit, welcher, wie oben bereits erwähnt, namentlich im Leopoldshaller Salzwerk in großen Massen gefördert und seit einigen Jahren in gemahlenem Zustande und mit einem garantirten Gehalt von 24 Proc. schwefelsaurem Kali = 13 Proc. Kali vertrieben wird, sich auch als ein billiges und oft von guter Wirkung begleitetes Düngemittel an vielen Orten bereits Eingang verschafft hat.

Die Zusammensetzung des von Wasser zum Theil befreiten Kainits ergiebt sich aus folgenden von G. Krause ausgeführten Analysen:

Schwefelsaures Kali . . .	22·64	23·88	24·04
Schwefelsaure Magnesia . .	12·40	11·05	11·50
Chlormagnesium	12·81	15·03	13·59
Chlornatrium	40·87	37·48	42·08
Schwefelsaurer Kalk . . .	2·46	2·06	1·97
Unlösliches	0·95	2·01	1·75
Wasser	7·87	8·49	5·07

Der hohe Gehalt des Kainits an Chlor und namentlich sein Gehalt an Chlormagnesium, einer für lebhaft vegetirende Pflanzen schädlichen Verbindung, beschränkt in hohem Grade die Anwendbarkeit des Kainits und läßt denselben nur für Herbstdüngung und für durchlässigen Boden geeignet erscheinen. Um daher dessen Chlorgehalt herabzudrücken und namentlich das Chlormagnesium zu zerstören, unterwirft man den Kainit einer Calcination und bringt das entwässerte und durch starkes Erhitzen theilweise entchlorte Product als „präparirten Kainit“ oder als „rohe schwefelsaure Kalimagnesia“ oder auch als „schwefelsauren Kalimagnesiadünger“ in den Handel.

Unter den letztgenannten Bezeichnungen werden von einigen Fabrikanten auch Mischungen von calcinirtem Kainit mit Chlorkalium, oder auch die bei der Fabrikation von schwefelsaurem Kali abfallenden Producte, oder endlich Mischungen von Kaliabfallsalzen mit Kieserit verkauft — es herrscht eben in Rücksicht auf die Darstellung der geringhaltigen Düngesalze und ihre Benennung eine große Willkür und wenig Uebereinstimmung unter den Fabrikanten.

Den Untersuchungen von G. Krause gemäß gelingt es nun aber nicht, das Chlormagnesium des Kainits durch Calciniren vollständig zu zersetzen.

Selbst nach sechsstündigem Glühen war in einem Abraumsalz, welches ursprünglich 30 Proc. Chlormagnesium enthielt, nur eine Abnahme von 7 Proc. dieser Verbindung zu constatiren, so daß also der calcinirte oder „präparirte“ Kainit dem Rohkainit gegenüber keine erheblichen Vorzüge für sich in Anspruch nehmen kann.

Um nun ein nicht nur chlormagnesiumfreies, sondern auch möglichst kochsalzfreies Kali-Magnesia-Düngemittel aus dem Kainit zu gewinnen, wie solches selbst abgesehen von seinen Vorzügen für weitere Transporte unter gewissen Verhältnissen, namentlich für Frühjahrsdüngung, für schweren wenig durchlässigen Boden, für die Düngung zucker- und stärkemehlproducirender Gewächse sehr erwünscht ist, hat man es versucht, den Kainit auf schwefelsaure Kalimagnesia zu verarbeiten, d. h. den aus schwefelsaurer Kalimagnesia, Chlormagnesium und Kochsalz bestehenden Rohkainit durch geeignete Behandlung mit Wasser von den letztgenannten beiden Salzen zu reinigen.

Läßt man den Kainit an der Luft liegen, so wird er feucht. Das Chlormagnesium, als ein sehr hygroskopisches Salz, verdichtet Wasserdämpfe aus der Luft, bildet mit diesen eine Lösung, welche unter Zurücklassung der übrigen Salze allmählig abfließt. Dieser Proceß geht aber in rohem, also mit viel Chlornatrium verunreinigtem Kainit viel zu langsam vor sich, als daß er dem Großbetrieb dienen könnte. Man erreicht auch annähernd dasselbe, wenn man das zerkleinerte Material mit wenig Wasser befeuchtet und die entstehende Chlormagnesiumlauge allmählig versickern läßt.

Der Rückstand besteht alsdann wesentlich aus Kochsalz und schwefelsaurer Kalimagnesia. Beide Salze lassen sich durch Behandeln mit einer für die Auflösung des Chlornatriums nicht ausreichenden Menge heißen Wassers trennen; der größte Theil des Kochsalzes bleibt zurück, schwefelsaure Kalimagnesia löst sich auf und wird beim Erkalten der Lauge in Krystallen, welche als „krystallisirte schwefelsaure Kalimagnesia“ mit

38 bis 40 Proc. schwefelsaurem Kali,
26 „ 30 „ schwefelsaurer Magnesia,
3 „ 4 „ Kochsalz

und einem garantirten Gehalt von

22 Proc. reinem Kali

in den Handel kommen, gewonnen.

Die Anwendbarkeit der kochsalz- und chlormagnesiumreichen Kalisalze in der Landwirthschaft ist eine beschränkte und nur da zulässig, wo eine Berührung der in den Salzen enthaltenen oder durch ihre Wechselwirkung mit den Bodenbestandtheilen entstehenden Chlorverbindungen mit Pflanzen, welche sich in lebhafter Vegetation befinden, verhindert werden kann.

Für im Spätherbst (bei möglichster Vegetationsruhe der Gräser) vorzunehmende Wiesendüngung, sowie für Herbst- und Winterdüngung eines genügend durchlässigen Bodens sind chlorreiche Salze unbedenklich zu verwenden und ist dem in ihnen enthaltenen Kochsalz und Magnesiasalz außer einem directen Düngewerth des letzteren noch ein indirecter Düngewerth zuzuschreiben, indem die genannten Salze vertheilend auf das in den Boden gebrachte und lösend auf das ursprünglich im Boden enthaltene Kali wirken. Eine durch Kochsalz und Magnesiasalz etwa geschehende Verdrängung des Kalis in zu tiefe, für den Hauptheil

der Pflanzenwurzeln unerreichbare Bodenschichten ist bei absorptionskräftigem und nicht allzu durchlässigem Boden nicht zu befürchten*).

E. Düngermischungen.

Um den Landwirthen die Anwendung der Handelsdünger möglichst bequem zu machen, oft auch, um sie der Frage nach dem gegenseitigen Verhältniß der für die verschiedenen Culturen und verschiedenen Bodenarten anzuwendenden Nährstoffe zu überheben, werden Mischungen von

Superphosphat mit schwefelsaurem Ammoniak,
„ „ Chilisalpeter,
„ „ Kalisalzen,
„ „ Kalisalzen und schwefelsaurem Ammoniak oder Chilisalpeter

in verschiedenen Verhältnissen dargestellt und diese Mischungen als

Ammoniaksuperphosphat,
Salpetersuperphosphat,
Kalisuperphosphat,
Kali-Ammoniaksuperphosphat,

oder auch als

„Gersten-, Kartoffel-, Wiesen-, Hopfen-, Taback-, Weinberg-Dünger u. s. w."

angeboten.

Derartige vorräthig gehaltene Mischungen, insbesondere die aus Superphosphaten und schwefelsaurem Ammoniak bestehenden, die sogenannten Ammoniaksuperphosphate, bieten dem Landwirthe allerdings eine große Bequemlichkeit und es läßt sich gegen den Gebrauch dieser zusammengesetzten Düngemittel auch durchaus nichts einwenden, sobald der Landwirth eine richtige Auswahl unter denselben zu treffen versteht.

Ganz entschieden aber müssen wir uns gegen die Bezeichnungen „Wiesendünger, Tabackdünger, Kartoffeldünger" ꝛc. erklären, wie man solche auf den Preislisten vieler Fabrikanten, bisweilen sogar noch mit den Nebenbemerkungen: „Für Kalkboden, für Thonboden, für Sandboden" u. s. w. findet. Derartige Bezeichnungen verführen den Landwirth zu einer gedankenlosen und meist unrichtigen Anwendung der Handelsdünger und lassen ihn gar zu leicht den Vortheil übersehen, der eben darin besteht, daß man in den Handelsdüngern, insbesondere den Superphosphaten, den Kalisalzen, dem schwefelsauren Ammoniak, dem Chilisalpeter, die verschiedenen Pflanzennährstoffe einzeln kaufen kann.

*) Vergl. hierüber einige Versuche des Verf. Journal f. Landw. 1874, S. 353.

Der rationell wirthschaftende Landwirth bringt die einzelnen Pflanzennährstoffe in solcher Menge und in solchem Verhältniß zu einander in den Boden, als er es nicht nur nach dem Bedürfnisse des zu bauenden Culturgewächses, sondern auch nach Maßgabe des Bodengehaltes, des aus den Mineraltrümmern des Bodens durch Verwitterung entstehenden oder aus vorangegangener Düngung zurückgebliebenen Vorrathes löslicher Nährstoffe im Boden für erforderlich und rentabel hält. Das Princip der Düngung besteht eben darin, daß man die im Boden vorhandene disponibele Nährstoffmischung dem Bedürfniß des zu bauenden Culturgewächses gemäß nach Quantität und Qualität zu vervollständigen sucht.

Dies kann aber durch eine nach Gutdünken des Fabrikanten oder nach Maßgabe von Aschenanalysen oder Düngungstabellen zusammengesetzte Düngermischung nur zufälligerweise geschehen, denn eine gegebene Mischung kann nicht für alle Verhältnisse passen.

Will man sich also der vom Fabrikanten vorräthig gehaltenen Düngermischungen bedienen, so hat man mit Ueberlegung zu wählen und nicht gedankenlos ein Rübenfeld mit „Rübendünger", eine Wiese mit „Wiesendünger" ꝛc. zu düngen.

Die fabrikmäßige Herstellung der Düngermischungen ist sehr einfach. Durch Zusammenschaufeln und Umschaufeln unter Anwendung eines eisernen Durchwurfes wird die Mischung der abgewogenen Theile bewerkstelligt, oder es wird, falls die letzteren ein sehr grobes Korn haben sollten, oder man eine sehr gleichmäßige Mischung erzielen will, das zusammengeschaufelte Gemenge in den Desintegrator (s. S. 55) gebracht, wodurch eine feinkörnige und gleichmäßige Mischung, wie solche im Interesse der Düngercontrole ganz besonders erwünscht ist, erzielt wird.

F. Latrinendünger (Poudrette).

Die ungemein reiche Quelle von Pflanzennährstoffen, welche in den Excrementen der Städtebewohner dargeboten wird, hat man schon seit vielen Jahren für die Zwecke der Düngerfabrikation auszunutzen versucht. Der Erfolg dieser zum Theil mit sehr großen Geldopfern ausgeführten Versuche ist aber bisher ein durchaus unbefriedigender gewesen, indem die zur Erzielung eines transportabeln Handelsdüngers erforderliche Verminderung des hohen Wassergehaltes der Latrinenmassen sich als eine zu kostspielige erwiesen hat.

Die frischen unverdünnten Ausleerungen (feste und flüssige zusammen) beste-

hen im Vergleich zu der durchschnittlichen Zusammensetzung des Abtrittsdüngers aus*):

	Excremente	Abtrittsdünger
Wasser	92·9	97·0
Organischen Stoffen . .	5·7	1·5
Stickstoff	1·06	0·35
Kali	0·22	0·20
Phosphorsäure	0·23	0·28
Asche	1·37	1·5

Mehr als 90 Proc. Wasser müssen also durch Trocknen entfernt oder durch Zusatz billiger trocknender Substanzen aufgesogen werden, um einen Streudünger aus den Excrementen herzustellen. Ein Trocknen der Latrinenmassen ist in mehreren sogenannten Poudrettefabriken versucht worden, allein die Kosten des Brennmaterials überstiegen den Werth des Productes.

Andererseits hat man es versucht, durch Zusatz von gebranntem Gyps, Kalk, Torfgrus, Steinkohlenasche 2c. die große Wassermenge zu binden resp. sie auf eine größere Masse fester Substanz zu vertheilen, doch auch diese Versuche haben zu keinem allgemein anwendbaren Verfahren geführt, weil die dabei resultirenden Fabrikate einen so geringen Düngewerth besitzen, daß sie ihrer relativ hohen Transportkosten wegen sich kein Absatzgebiet von erforderlicher Ausdehnung verschaffen können. Zudem ist die Abfuhr der Excremente (Tonnensystem) oder die Entfernung derselben durch unterirdische Saugcanäle (Liernur's System), so sehr sich auch diese Methoden für kleinere Städte bewährt haben, für die Großstädte doch mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Die Canalisation, d. h. die Fortspülung der Massen durch ein System unterirdischer Schwemmcanäle, wird für die Großstadt das einzige Mittel bleiben, sich der gesundheitsgefährlichen Abfälle auf kürzestem Wege zu entledigen.

Auch an Versuchen, die in den Canalwassern theils suspendirten, theils gelösten Stoffe, welche einerseits als gesundheitsgefährliche Verunreinigungen der öffentlichen Wasserläufe, andererseits als werthvolle Düngstoffe auftreten, aus den Abwässern zu entfernen und sie den Zwecken des Ackerbaues dienlich zu machen, hat es nicht gefehlt; wie schwer aber diese Aufgabe zu lösen ist, ergiebt sich aus der folgenden als Beispiel angeführten Zusammensetzung des Berliner Canalwassers**):

---

*) Lehrbuch der Agriculturchemie von Adolf Mayer 2. Aufl., S. 227.

**) Stohmann, Encycl. Handbuch 1875 II, S. 298.

	Gramm pro Liter
Trockener Rückstand	0·886
Suspendirtes	0·177
Gelöstes	0·707
Anorganischer Rückstand.	0·606
Organischer „	0·280
Anorganischer Rückstand des Suspendirten .	0·0522
Organischer „ „ „ .	0·1248
Anorganischer Rückstand des Gelösten. . .	0·5338
Organischer „ „ „ . . .	0·1752
Stickstoff	0·0123
Stickstoff im Suspendirten	0·0070
„ „ Gelösten	0·0053

Daß die Versuche, aus einer so sehr gehaltarmen Flüssigkeit durch Desinfection und Präcipitirung mittelst Chemikalien einerseits einen festen und werthvollen Handelsdünger, andererseits ein infectionsunfähiges Wasser herzustellen, bislang kein befriedigendes Resultat ergeben haben, ist leicht begreiflich.

Süvern schlug vor, eine Mischung von gebranntem Kalk, Steinkohlentheer und Chlormagnesium in die Canäle einfließen zu lassen, das Wasser in große Reservoirs zu leiten, in denen sich der Schlamm (aus organischen durch Kalk und Magnesia präcipitirten Massen bestehend) absetzt und ein klares durch den Steinkohlentheer desinficirtes Wasser abfließt.

Die Wirksamkeit dieses Mittels wurde in Berlin einer eingehenden Prüfung unterzogen*). Es wurden dazu die Entleerungen eines Canals verwendet, dessen Entwässerungsgebiet eine Oberfläche von 234 815 qm umfaßte, worauf 139 von 6770 Menschen bewohnte Häuser. Im Verlauf von 18 Tagen wurden 8840 cbm Wasser desinficirt. Ueber das Resultat berichtet die Commission Folgendes: „Das Ergebniß war in vielen Beziehungen recht befriedigend. Die Mischung mit dem Desinfectionsmittel ging leicht vor sich, die Niederschläge setzten sich ohne großen Zeitverlust ab, das ablaufende Wasser war ganz klar, nur schwach gelblich gefärbt und von leicht ammoniakalischem Geruche. Alle bloß suspendirten Stoffe des Canalwassers, also namentlich die Mehrzahl der excrementiellen Beimischungen, befanden sich in dem Sedimente, das Abflußwasser war fast frei von lebenden Organismen. Allerdings war es nicht ganz frei davon, denn bei längerem Stehen bildeten sich wieder neue Organismen. Auch lehrte die chemische Analyse, daß in 1 L Wasser zwischen 1·322 bis 1·643 g fester Rückstand mit 0·0028 bis 0·0066 g Stickstoff enthalten war. Auch Kali und Natron waren reichlich darin enthalten. Es läßt sich daraus schließen, daß ein großer Theil des dem Canalwasser beigemischten Harnes, freilich meist zersetzt, in das Abflußwasser überging und daß diese Stoffe somit verloren gingen und das Flußwasser verunreinigten. Indeß würde diese Verunreinigung keine großen Bedenken erregen, da in dem strömenden Wasser wegen der weiteren Selbstreinigung voraussichtlich keine erhebliche Menge schädlicher Substanz gebildet werden dürfte.“

*) Landw. Centralbl. 1873 I, 182; Stohmann, Encycl. Handbuch 1875 II, 299.

Zur Desinfection waren 11 893 Kilo Desinfectionsmasse verwandt, es resultirten davon 51 600 Kilo Schlamm, der im frischen Zustande

81 Proc. Wasser,
0·133 „ Stickstoff,
0·228 „ Phosphorsäure

enthielt, also für landwirthschaftliche Zwecke, abgesehen von seinem Kalkgehalt, absolut werthlos war. Die für das Desinfectionsmittel aufgewandten Kosten, beliefen sich auf 0·053 Mark per Cubikmeter, also bei einem Wasserverbrauch von 123·66 L per Kopf und Tag auf 2·41 Mark per Kopf und Jahr. „Es geht daraus hervor, daß, so viele Vorzüge diese Desinfectionsmethode für kleinere Verhältnisse auch darbiete, sie doch schon aus finanziellen Gründen für eine Großstadt unanwendbar ist."

Hofmann und Frankland*) wandten Eisenchlorid, welches bekanntlich mit Eiweißstoffen unlösliche Verbindungen eingeht, und durch Abscheidung von Eisenoxyd eine Präcipitirung verschiedener organischer Substanzen, sowie Bindung von Ammoniak verursacht, als Reinigungsmittel an und fanden, daß pro Cubikmeter Wasser 67 cbcm einer Eisenchloridlösung von 1·45 specif. Gew. zur Reinigung genügten.

Dem Eisenchlorid ähnlich wirken Thonerdesalze (schwefelsaure Thonerde, Chloraluminium). Die schwefelsaure Thonerde ist seit langer Zeit zu Asnières angewandt, um die Cloakenwasser von Paris zu klären. Zu Strond läßt man auf 1000 Cubikmeter Cloakenwasser eine Flüssigkeit, erhalten durch mehrtägige Digestion von 40 Kilo Thon und 7 Kilo Schwefelsäure, einfließen und filtrirt das Wasser durch Coaks. Das mit großer Reclame verbreitete Chloralum ist nach Alex. Müller's Untersuchungen ein sehr unreines Chloraluminium.

Unter dem Namen des A.-B.-C.-Processes (von den dabei verwandten Materialien Alaun, Blut und Holzkohle (Charcoal) so genannt), machte in England ein an Lillor und Wigner patentirtes Verfahren viel von sich reden, es bestand darin, daß das Cloakenwasser nach einander mit Blut und Alaun versetzt und dann über Kohle filtrirt wurde**).

Lenk's Desinfectionsmittel besteht aus schwefelsaurer Thonerde, gemengt mit Alaun, Zink- und Eisenchlorid; dasselbe bewirkt eine starke Abscheidung, aber — wie alle vorgenannten ähnlichen Mittel — erzeugt es einen als Dünger werthlosen Schlamm.

Endlich hat man den beim Zusatz saurer phosphorsaurer Verbindungen von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia zum Canalwasser entstehenden in großen Flocken sich abscheidenden Niederschlag als Klärmittel benutzt. Hierbei gewinnt man zwar einen zur Düngung verwendbaren Schlamm, dessen Productionskosten jedoch viel zu hoch zu stehen kommen.

Die Schwierigkeiten, welche sich der Verarbeitung der Menschenexcremente zu einem streufähigen Handelsdünger entgegenstellen, sind noch nicht überwunden. Die durch Abfuhr oder nach dem Liernur'schen System aus den Städten ent-

*) Dingler's Journal 156, 50; Stohmann a. a. O., S. 300.
**) Stohmann a. a. O., S. 301.

fernten Fäcalmassen können bei den heutigen niedrigen Preisen der Pflanzennährstoffe noch keine vortheilhafte Verwendung in der Düngerfabrikation finden, sondern müssen in unverarbeitetem Zustande an nahe liegende Wirthschaften abgegeben werden. In weit höherem Grade muß dies natürlich für die mit einer großen Wassermasse verdünnten Abwasser, für die Canalwassermassen, gelten. Die vollständigste Desinfection der letzteren und die vortheilhafteste Nutzung der in ihnen enthaltenen Dungstoffe scheint durch Berieselung von Wiesen- und Ackerflächen erzielt werden zu können, wie solche bereits in mehreren englischen und deutschen Städten versucht worden ist und trotz der großen technischen Schwierigkeiten, welche diesem Verfahren gegenüberstehen, nicht ohne Erfolg zu sein scheint*).

*) Vergl. hierüber namentlich die ausführlichen und kritischen Arbeiten des um diese Frage bekanntlich höchst verdienten Prof. Alexander Müller: Landw. Versuchsstationen 16, 249; Die Reinigung und Entwässerung Berlins, Berlin, A. Hirschwald; Landw. Centralblatt Jahrg. 1876 und 1877, sowie frühere Abhandlungen.

Die chemische Untersuchung der Handelsdünger.

Allgemeines. Der Preis der verschiedenen Handelsdünger wird auf Grundlage des quantitativen Gehaltes derselben an Stickstoff, Phosphorsäure und Kali (nur bei einigen Staßfurter Salzen kommt auch noch die Magnesia in Betracht), sowie nach Maßgabe der Löslichkeit resp. dem Grade der Zersetzbarkeit der beiden erstgenannten Pflanzennährstoffe festgestellt. Während z. B. die unaufgeschlossene Phosphorsäure in groben Knochensplittern und im Phosphoritpulver zur Zeit ungefähr 40 Pfennige pro Kilo kostet, wird die aufgeschlossene, in Wasser leicht lösliche Säure mit 80 bis 90 Pfennigen bezahlt; auch der Preis für Stickstoff schwankt, jenachdem dieser Nährstoff in Form von organischer langsamer in Zersetzung gehender Substanz, oder in Form von leicht löslichen Salzen vorhanden ist, zwischen 1 Mark 60 Pfennigen und 2 Mark 20 Pfennigen pro Kilo, während das Kali nur in leicht löslicher Verbindung in den Handelsdüngern vorkommt und, jenachdem es in schwefelsaurer, den Pflanzen zuträglicherer (?) Verbindung, oder aber in Form von Chlorkalium vorhanden ist, höher oder niedriger bezahlt wird.

Die chemische Untersuchung der Handelsdünger beschränkt sich demgemäß wesentlich auf eine quantitative Bestimmung

1. der aufgeschlossenen und unaufgeschlossenen Phosphorsäure,
2. des in Form von Salpetersäure, Ammoniak und organischer Substanz vorkommenden Stickstoffs,
3. des Kalis.

Seltener wird der Gehalt an Kohlensäure, Feuchtigkeit, Asche (resp. Sand und Thon), Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde in den Düngemitteln oder den zur Fabrikation dienenden Rohmaterialien quantitativ ermittelt.

Es ist, in Deutschland wenigstens, Gebrauch im Düngerhandel,

den Phosphorsäuregehalt der Düngemittel als wasserfreie Phosphorsäure ($P_2 O_5$), oder in den Rohphosphaten als dreibasisch phosphorsauren Kalk ($Ca_3 P_2 O_8$),

den Stickstoffgehalt als elementaren Stickstoff (N),
den Kaliumgehalt als wasserfreies Kali (K_2O)

berechnet anzugeben und solchen Gehalt nicht auf getrocknete, sondern — falls es nicht ausdrücklich anders angegeben — auf die Handelswaare von gegebenem Wassergehalt zu beziehen.

I. Analytische Methoden.

1. Phosphorsäurebestimmung.

a) Molybdänmethode.

Wird die wässerige oder saure Lösung eines Phosphates mit einem so großen Ueberschuß einer Auflösung von molybdänsaurem Ammoniak in Salpetersäure versetzt, daß auf 1 Theil Phosphorsäure 50 Theile Molybdänsäure kommen, so scheidet sich beim Erhitzen der Mischung auf 80 bis 90° C. binnen einer halben Stunde sämmtliche Phosphorsäure in Form eines gelben Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammoniak aus.

Durch Auflösen in Ammoniakflüssigkeit und Fällen mit salmiakhaltiger Chlormagnesiumlösung läßt der gelbe Niederschlag sich in phosphorsaure Ammoniakmagnesia überführen, welche beim Glühen in pyrophosphorsaure Magnesia übergeht und als solche gewogen und zur Berechnung gezogen wird.

Ausführung. 25 bis 50 cbcm der Phosphorsäureflüssigkeit, in welchen 0·1 bis höchstens 0·2 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in eine Porcellanschale gebracht, mit 100 bis 200 cbcm Molybdänlösung (s. u.) versetzt, auf dem Wasserbade oder über der Flamme auf 80 bis 90° C. erhitzt und darauf eine halbe Stunde zur Seite gestellt.

Mit Hülfe einer kleinen Pipette saugt man jetzt einige Cubikcentimeter der klar abgesetzten Flüssigkeit auf, läßt sie in ein Probirröhrchen fließen, fügt das gleiche Volumen Molybdänlösung hinzu und erwärmt auf 60 bis 70° C. Färbt die Probe sich unter Trübung gelb, so gießt man sie in die Schale zurück, fügt noch Molybdänlösung zu, erhitzt nochmals und läßt wiederum eine halbe Stunde stehen. Bleibt eine abermals genommene Probe beim Erwärmen mit dem gleichen Volumen Molybdänlösung klar, so wird der Schaleninhalt durch ein glattes Filter filtrirt, und der gelbe Niederschlag (der jedoch nicht vollständig auf das Filter gespült zu werden braucht) mit verdünnter Molybdänlösung (s. u.) ausgewaschen.

Die Porcellanschale wird jetzt unter den Trichter gestellt, das Filter mit einem Platindraht durchstochen, der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filterpapiers in die Schale gespült,

durch Umrühren mit einem Glasstabe gelöst, diese Lösung unter Nachspülen mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit in ein Becherglas gegossen und noch so viel von letzterer hinzugefügt, daß das Volumen der Lösung circa 100 cbcm beträgt. Auf 0·1 g Phosphorsäure (nach der Menge des Molybdänniederschlages ist ihre Quantität annähernd zu schätzen) werden jetzt 10 cbcm Magnesiamischung (s. u.) — zunächst 2 bis 3 cbcm unter Umrühren, dann der Rest — zugefügt und das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt 3 bis 4 Stunden zur Seite gestellt. Durch ein glattes Filter von bekanntem Aschengehalt wird jetzt filtrirt und der Niederschlag mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte und mit Silberlösung versetzte Probe des Filtrats nicht mehr auf Chlor reagirt. Den darauf getrockneten Niederschlag trennt man vom Filter, bringt ihn in einen Platintiegel, verbrennt das Filterpapier für sich, erhitzt den Tiegelinhalt, nachdem ihm die Filterasche beigefügt worden, zuerst bei gelinder, darauf sehr allmählig gesteigerter Hitze bis zum Glühen, hält den schief gelegten Tiegel unter Begünstigung des Luftzutritts etwa 10 Minuten lang in starker Gluth, läßt erkalten, befeuchtet den Tiegelinhalt, falls dieser noch nicht ganz weiß sein sollte, mit einigen Tropfen Salpetersäure, erhitzt vorsichtig, glüht schließlich 5 Minuten lang im Gebläse, läßt im Exsiccator erkalten und wägt.

Diese Methode, welche hauptsächlich dadurch von ganz besonderem Werth ist, daß sie auch bei Gegenwart von Thonerde und Eisenoxyd anwendbar ist, giebt sehr genaue und zuverlässige Resultate, falls man genau nach obiger Vorschrift verfährt und insbesondere die folgenden Momente beachtet*):

1. Die mit Molybdänsäure auszufällende Phosphorsäurelösung darf keine Weinsäure, kein oxalsaures und citronensaures Ammoniak (König) und nicht zu viel freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten.

2. Die mit Molybdänsäure auszufällende Phosphorsäureflüssigkeit muß ferner frei sein von Kieselsäure**), da, wie Knop zuerst nachgewiesen, auch die Kieselsäure durch molybdänsaures Ammoniak aus saurer Lösung gefällt wird. Eine kieselsäurehaltige Lösung eines Phosphats ist demnach durch Abdampfen zur Trockne, Aufnahme des Rückstandes mit Salpetersäure und darauf folgendes Filtriren von Kieselsäure zu befreien, bevor sie mit Molybdänlösung versetzt wird.

3. Zum Ausfällen mit Molybdänlösung verwende man nicht mehr als 0·1 bis höchstens 0·2 g Phosphorsäure und richte die Concentration der Phosphorsäurelösung so ein, daß diese Menge in 25 bis 50 oder höchstens 100 cbcm enthalten sei.

4. Zur Ausfällung von 0·1 g Phosphorsäure sind nicht weniger als

---

*) Wir verweisen hier auf die höchst wichtige Abhandlung von Märcker in Fresenius' Zeitschrift XII, S. 239, sowie von M. Fleischer u. K. Müller im Journ. f. Landw. 1874, S. 96. Zur weiteren Begründung der oben beschriebenen Methode, soweit diese von den bisherigen Vorschriften abweicht, wird der Verf. einige in Gemeinschaft mit Dr. B. Peitzsch angestellte Versuche binnen Kurzem in Fresen. Zeitschrift veröffentlichen.

**) Nach E. Jenkins (Fresen. Zeitschrift 15, S. 339, Journ. f. prakt. Chemie 13, 237) ist die Abscheidung der Kieselsäure unnöthig, doch sind dessen Resultate von anderer Seite noch nicht bestätigt worden.

100 cbcm der nach weiter unten angegebener Vorschrift bereiteten Molybdänlösung anzuwenden. Nur bei so großem Ueberschuß von Molybdänsäure ist der gelbe Niederschlag vollkommen unlöslich.

5. Zum Ausfällen von 0·1 g Phosphorsäure sind möglichst genau 10 cbcm Magnesiamischung (nach unten gegebener Vorschrift) zu verwenden. Ein größerer oder geringerer Zusatz beeinträchtigt die Genauigkeit des Resultats.

6. Aus schwefelsaurer Magnesia bereitete Magnesiamischung ist **nicht** zu verwenden.

7. Eine Erwärmung der mit Magnesiamischung versetzten Flüssigkeit ist nicht statthaft.

8. Das Auswaschen der phosphorsauren Ammoniakmagnesia ist nicht länger fortzusetzen, als bis die Chlorreaction eben verschwunden ist, weil der Niederschlag in verdünnter Ammoniakflüssigkeit zwar sehr schwer löslich, immerhin aber nicht ganz unlöslich sein soll*).

9. Das schließliche Glühen im Gebläse ist nicht zu unterlassen, weil bei schwacher Rothgluth Spuren von Molybdänsäure in dem Niederschlage zurückbleiben können.

b) Die Uran-Titrirmethode.

Die von Stohmann eingeführte Uran-Titrirmethode gründet sich darauf, daß essigsaures Uranoxyd aus phosphorsäurehaltigen Flüssigkeiten, welche keine andere freie Säure als Essigsäure enthalten, phosphorsaures Uranoxyd (bei Gegenwart von Ammoniaksalzen phosphorsaures Uranoxyd-Ammoniak) ausfällt und ein Ueberschuß von essigsaurem Uranoxyd mit großer Schärfe durch Zusatz einer wässerigen Lösung von gelbem Blutlaugensalz erkannt werden kann, indem letzteres mit löslichen Uranoxydsalzen (nicht mit dem unlöslichen phosphorsauren Uranoxyd resp. Uranoxyd-Ammoniak) rothbraunes Uranferrocyanid bildet.

Ausführung. 50 cbcm der zu prüfenden Phosphorsäureflüssigkeit, in welchen bis zu 0·12 g Phosphorsäure enthalten seien, werden in ein „Erlenmeyer'sches" Kochfläschchen von circa 125 cbcm Inhalt gebracht, mit 10 cbcm der nach unten angegebener Vorschrift bereiteten Lösung von essigsaurem Natron, darauf mit einer dem vermutheten Phosphorsäuregehalt annähernd entsprechenden Menge titrirter Uranlösung (s. u.) versetzt und auf circa 80 bis 90° C. erhitzt.

Durch Eintauchen eines an seinem Ende zu einem kleinen runden Knopfe von 7 bis 8 Millimeter Durchmesser verdickten Glasstäbchens entnimmt man jetzt der Mischung eine kleine Probe, breitet diese auf einem weißen Porcellanteller zu einer Fläche von etwa 1 cm Durchmesser aus und bringt in die Mitte dieser Flüssigkeitsfläche einen Tropfen frisch bereiteter Lösung von gelbem Blutlaugensalz.

War eine Spur überschüssigen essigsauren Uranoxyds in der Mischung, so erzeugt der Tropfen Blutlaugensalzlösung einen röthlich braunen Fleck, der

---

*) Genaue Versuche fehlen hierüber noch.

sich mit großer Schärfe von dem weißen Porcellan abhebt und von der umgebenden nahezu farblosen Flüssigkeit abgrenzt. Erzeugt der Tropfen Blutlaugensalzlösung noch keine Färbung, so wird mit dem Zusatz von Uranlösung (jedesmal nur $^1/_2$ cbcm) und der Prüfung eines herausgenommenen Tropfens so lange fortgefahren, bis jene Reaction schwach aber deutlich eintritt. Die Mischung wird nun einige Minuten lang erhitzt und abermals geprüft, darauf mit noch 5 cbcm der Lösung von essigsaurem Natron versetzt und wiederum geprüft, worauf, wenn auch jetzt die Reaction deutlich eintritt, der Vorversuch beendet ist.

Neue 50 cbcm der Phosphorsäurelösung werden jetzt mit 10 cbcm essigsaurer Natronlösung und soviel Uranlösung versetzt, als beim Vorversuch bis zum Eintritt einer schwachen Reaction erforderlich gewesen war. Darauf wird erhitzt, mit Blutlaugensalzlösung geprüft und — falls noch keine Reaction sichtbar — so lange Uranlösung (jedesmal aber nicht mehr als 0·2 cbcm) hinzugefügt, bis die erste überaus schwache bräunliche Färbung eintritt*).

Die Menge der verbrauchten Uranlösung wird jetzt abgelesen, notirt und zur Berechnung gezogen, während man, um sich über die Richtigkeit der angenommenen Endreaction zu vergewissern, der Mischung noch weitere 0·2 cbcm Uranlösung zusetzt, worauf eine Reaction erhalten werden muß, die deutlich stärker ist, als die vorherige und als die bei der Titerstellung der Uranlösung angenommene.

Die Uran-Titrirmethode ist nur bei Abwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde anwendbar, da die Phosphate dieser Verbindungen in Essigsäure unlöslich und durch essigsaures Uranoxyd nicht vollständig zersetzbar sind. Gegenwart von Ammoniaksalzen (wie bei Ammoniak-Superphosphaten oder aufgeschlossenem Peruguano) beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode nur in geringer Weise, wenn man sich der essigsauren und nicht — wie man sie bisweilen noch im Gebrauch findet — der salpetersauren Uranlösung bedient. Bei Anwendung letzterer erhält man in ammoniakhaltigen Phosphorsäurelösungen zu niedrige Resultate (Märcker).

Bei der Ausführung der Uranmethode sind wesentlich die folgenden Momente zu beachten**).

1. Die zur Titrirung verwendeten 50 cbcm Phosphorsäureflüssigkeit dürfen keine größere Menge freier Mineralsäure enthalten, als solche durch das in 10 cbcm essigsaurer Natronlösung enthaltene Natron gebunden werden kann. Ist mehr freie Mineralsäure vorhanden, so ist der Ueberschuß zuvor in der Weise zu beseitigen, daß man die Lösung bis zum Eintritt einer bleibenden geringen Trübung mit Natronlauge versetzt, und die Flüssigkeit durch Zusatz von 1 bis 3 Tropfen Salpetersäure wieder klärt.

---

*) Beim zweiten Versuch wird man bis zum Eintritt der Reaction in der Regel einige Zehntel Cubikcentimeter Uranlösung mehr gebrauchen als beim Vorversuch, weil beim Erhitzen einer mit unzureichender Menge Uranlösung versetzten essigsauren Phosphatlösung leicht etwas phosphorsaurer Kalk zur Abscheidung gelangt, der sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht.

**) Es sei wiederum auf die bereits erwähnten Abhandlungen von Märcker, sowie von Fleischer und Müller verwiesen.

2. Die zu titrirende Phosphorsäurelösung muß nach Zusatz von essigsaurem Natron klar bleiben. Eine Trübung verräth Gegenwart von Eisen- oder Thonerdephosphat und macht die Uranmethode unanwendbar.

3. Da das essigsaure Natron die Fällung der Uranlösung durch Blutlaugensalz beeinträchtigt und verzögert, so ist möglichst ein stets gleiches Verhältniß zwischen essigsaurem Natron und dem Flüssigkeitsquantum einzuhalten.

4. Da beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von phosphorsaurem Kalk ein Theil des letzteren zur Abscheidung gelangt und sich der Einwirkung der Uranlösung entzieht, so ist die ganze zur Zersetzung des Kalkphosphats erforderliche Menge Uranlösung bis auf einen Rest von höchstens 0·6 cbcm der kalten Phosphorsäureflüssigkeit hinzuzufügen, bevor man mit der Erwärmung beginnt. Durch Vorversuche ist die zur Ausfällung erforderliche Quantität der Uranlösung so weit zu ermitteln, daß man solcher Forderung genügen kann.

4. Die Blutlaugensalzlösung ist täglich frisch zu bereiten.

2. Die Stickstoffbestimmung.

a) Nach Varrentrapp-Will-Péligot.

Beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Körper mit Alkalihydrat wird das Hydratwasser des letzteren zerlegt, indem der Sauerstoff des Wassers mit dem Kohlenstoff der organischen Verbindungen Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali vereinigt, und ein Theil des Wasserstoffs sich im Momente des Freiwerdens mit dem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak verbindet, während der Ueberschuß an Wasserstoff entweder frei oder in Verbindung mit nicht oxydirtem Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht.

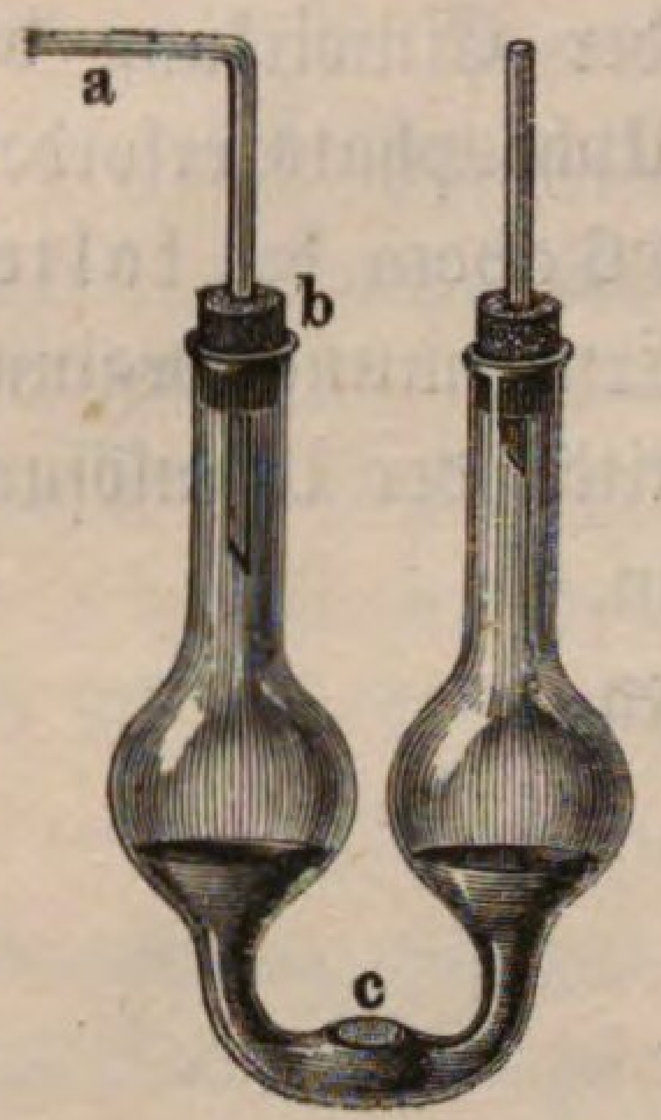
Nimmt man das Glühen jenes aus stickstoffhaltiger Substanz und Alkalihydrat bestehenden Gemenges in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vor und läßt das entweichende Ammoniak durch vorgelegte Säure absorbiren, so kann man die Menge des Ammoniaks durch Ueberführung in Platinsalmiak (Varrentrapp-Will) oder durch Titrirung (Péligot) bestimmen und daraus den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz berechnen.

Diese Methode ist anwendbar bei allen in der Düngerindustrie vorkommenden Materialien, welche keinen Stickstoff in Form von Salpetersäure enthalten.

Ausführung. Ein circa 35 cm langes, 12 mm weites, hinten in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase füllt man bis knapp zur Hälfte mit sandig-pulverigem Natronkalk (käufliche Mischung aus Natronhydrat und Kalkhydrat), mischt diese Menge Natronkalk in einem Porcellanmörser (unter Vermeidung heftigen Drückens) mit der abgewogenen Stickstoffsubstanz, bringt darauf etwa 2 cm feingekörnten Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt die Mischung ein (etwa 15 cm), dann den

zum Nachspülen des Mischungsmörsers verwendeten sandigpulverigen Natronkalk (4 cm) und schließlich reinen feingekörnten Natronkalk (10 cm), so daß ein Raum von etwa 4 cm der Röhre frei bleibt. Hierauf verschließt man die Röhre mit locker eingestopftem aus langen weichen Fasern bestehendem ausgeglühtem Asbest, klopft sie zur Bildung eines Canals gelinde auf und verbindet sie mittelst eines Kautschukstopfens mit der rechtwinklig gebogenen Röhre *a* der in Fig. 18 abgebildeten Péligot'schen Vorlage*), in welche man zuvor 20 cbcm $^1/_2$ Normalschwefelsäure gebracht hat.

Fig. 18.



Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst derjenige Theil derselben, welcher reinen gekörnten Natronkalk enthält, erhitzt und bis zum völligen Glühen gebracht, worauf man mit dem Erhitzen und zwar so allmählig nach hinten weiter rückt, daß die entstehenden Verbrennungsgase in einem sehr langsamen Strome die Vorlage durchstreichen.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht ist, und die Gasentwickelung eben aufgehört hat, löscht man die Gasflammen aus, verbindet die Ausgangsröhre der Vorlage mit einem Aspirator, kneipt die Spitze der Verbrennungsröhre ab und läßt das 6- bis 10fache Volumen der Verbrennungsröhre an atmosphärischer Luft langsam durch den Apparat strömen, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten.

Der Apparat wird jetzt auseinander genommen, das Röhrchen *a* der Vorlage in die Uförmige Röhre *c* abgespült, der Inhalt der letzteren mit einigen Tropfen Corallinlösung (der Lackmustinctur bei Weitem vorzuziehen) versetzt und mit $^1/_4$ Normalnatronlauge bis fast zur röthlichen Färbung versetzt. Darauf gießt man den Inhalt (ohne nachzuspülen) in eine Porcellanschale, titrirt fertig, gießt die Flüssigkeit in die Péligot'sche Röhre und dann wieder in die Schale zurück, fügt — wenn nöthig — noch einige Tropfen Natronlauge bis zum Eintritt der Endreaction zu und liest die verbrauchte Menge Natronlauge ab.

Bei der Ausführung dieser Methode seien die folgenden Punkte der Beachtung empfohlen.

1. Der Natronkalk muß vollkommen frei von Stickstoffverbindungen**) sein, und ist durch eine mit reinem Zucker auszuführende Verbrennung in dieser Richtung zuvor zu prüfen. Auch darf der Natronkalk selbst bei starkem Erhitzen nur wenig zusammensintern, nicht aber zusammenschmelzen.

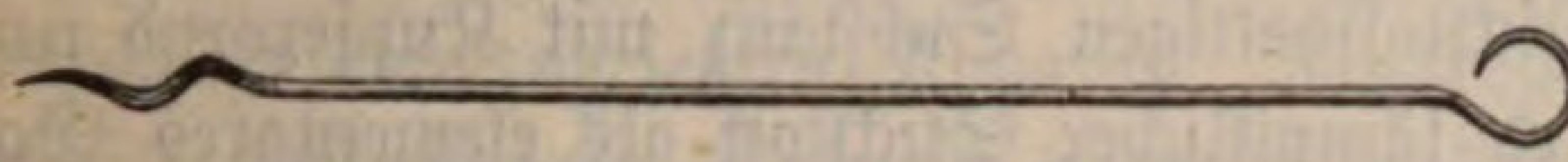
2. Die Mengung der Stickstoffsubstanz mit Natronkalk kann nur dann im Mischungsmörser vorgenommen werden, wenn erstere kein Ammoniak enthält. Ist dagegen in der zu analysirenden Substanz Ammoniak enthalten, so muß die Mischung mittelst eines korkzieherförmig gewundenen, vorn zugespitzten, blanken

*) Sehr bequem ist auch die von Volhard (Fresenius' Zeitschr. 14, 332) empfohlene Vorlage, welche aus einer Verbindung des Varrentrapp-Will'schen Kugelapparates mit einem Erlenmeyer'schen Kölbchen besteht.

**) Siehe Kreusler, Fresen. Zeitschr. 12, 363; vergl. auch P. Wagner, Fresen. Zeitschr. 14, 86.

Messingdrahtes (Fig. 19) durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung geschehen.

Fig. 19.



3. Der Gang der Verbrennung muß langsam und gleichmäßig geschehen, so daß fortwährend und ununterbrochen Gasentwickelung stattfindet. Die Verbrennung muß ferner bei mäßigem Glühen ausgeführt werden, weil bei zu großer Hitze ein Theil des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt wird.

4. Bevor man atmosphärische Luft durch den Apparat strömen läßt, sind die Gasflammen auszulöschen, weil bei der Berührung der atmosphärischen Luft mit stark glühendem Natronkalk Spuren von Ammoniak gebildet werden können. —

Zum Zwecke einer fabrikmäßigen Ausführung des obigen Verfahrens bedient man sich bisweilen anstatt der Glasröhre eines eisernen Verbrennungsrohres. Da uns über diese Methode keine eigenen Erfahrungen zur Seite stehen, theilen wir nachstehend ein Verfahren von Thibault mit, über welches Fresenius in der neuesten Auflage seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (1877 2. Bd., 1. Heft, S. 72) wie folgt referirt:

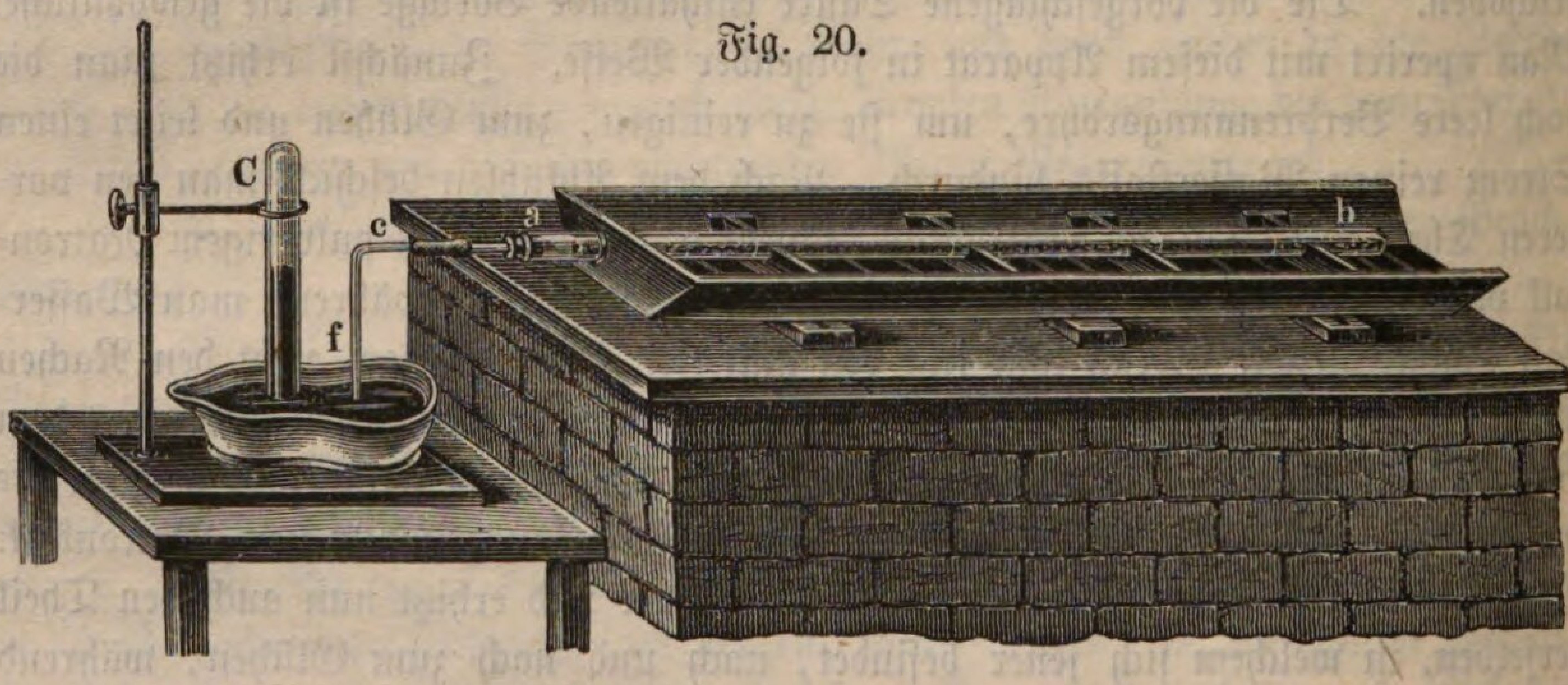
Thibault empfiehlt die Anwendung einer schmiedeeisernen Röhre von 20 mm Durchmesser im Lichten und 90 cm Länge. Sie ragt auf jeder Seite 15 cm aus dem Verbrennungsofen. Die vordere wie die hintere Mündung sind durch Korke mit eingepaßten dünnen Glasröhren verschlossen. Im vorderen Theil der Röhre befindet sich eine etwa 35 cm lange Schicht körnigen Natronkalkes, welche durch auf beiden Seiten eingeschobene Eisendrahtstopfen zusammengehalten wird. Die zu analysirende Substanz wird mit gepulvertem Natronkalk gemischt, in einem etwa 20 cm langen Nachen von Eisenblech von hinten in die Röhre geschoben. Die die vorgeschlagene Säure enthaltende Vorlage ist die gewöhnliche. Man operirt mit diesem Apparat in folgender Weise. Zunächst erhitzt man die noch leere Verbrennungsröhre, um sie zu reinigen, zum Glühen und leitet einen Strom reinen Wasserstoffs hindurch. Nach dem Abkühlen beschickt man den vorderen Theil mit körnigem Natronkalk, schiebt den Nachen mit pulverigem Natronkalk von hinten ein und erhitzt das Rohr zum Rothglühen, während man Wasserstoff hindurchleitet. Man läßt jetzt den hinteren Theil erkalten, zieht den Nachen mittelst eines geeigneten Eisendrahtes heraus, nimmt etwas Natronkalk aus dem Nachen, mischt die abgewogene Substanz mit dem übrigen und bedeckt dann die im Nachen befindliche Mischung mit dem erst herausgenommenen Natronkalk. Man schiebt jetzt den Nachen wieder in die Röhre und erhitzt nun auch den Theil derselben, in welchem sich jener befindet, nach und nach zum Glühen, während man einen langsamen Strom Wasserstoffgas durch die Röhre leitet. Nach Beendigung der Operation und nach Entfernung der Vorlage zieht man das Schiffchen heraus, erhitzt die Röhre stärker und leitet einen rascheren Wasserstoffstrom hindurch, um die Schicht körnigen Natronkalks von verdichteten Kohlenwasserstoffen zu befreien. Die Röhre ist dann zur nächsten Operation wieder vorbereitet und mit einer Anzahl Schiffchen läßt sich somit eine Reihe von Analysen ohne Unterbrechung ausführen.

b) Methode nach Dumas.

Beim Glühen irgend einer stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer wird sämmtlicher Stickstoff als elementares Gas frei, indem das Kupferoxyd oxydirend auf alle verbrennlichen Elementarbestandtheile der Stickstoffsubstanz, das vorgelegte metallische Kupfer dagegen desoxydirend auf alle dabei entweichenden Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen wirkt. Nimmt man solche Verbrennung in einem Apparate vor, aus welchem sämmtliche atmosphärische Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde und fängt man das entweichende aus Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf bestehende Gasgemenge in einem graduirten Cylinder über Quecksilber und Kalilauge (welche letztere die Kohlensäure absorbirt) auf, so erhält man reines Stickgas, aus dessen an der Graduirung des Cylinders abzulesendem Volum man den Stickstoffgehalt der angewendeten Substanz unter Vornahme der nöthigen Correctionen berechnet.

Ausführung. In eine 70 bis 80 cm lange, 12 bis 14 mm weite, hinten rund zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase wird eine 12 bis 15 cm lange Schicht reines und trockenes doppelt kohlensaures Natron gebracht, darauf läßt man eine 4 cm lange Schicht Kupferoxyd folgen, dann das höchst innige Gemenge der abgewogenen Substanz ($^1/_2$ bis 1 g) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete sowie eine Schicht reines Oxyd, und schließlich ein etwa 15 cm langes spiralig gewundenes Kupferdrahtnetz, welches zuvor im Wasserstoffstrom ausgeglüht wurde. Die so gefüllte Röhre verbindet man, nachdem man durch Aufklopfen einen Canal hergestellt hat, mit der Gasleitungsröhre *cf* (Fig. 20), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt das hinterste

Fig. 20.



Ende der Röhre (etwa bis zu 6 cm) zum Glühen. Nach Verlauf einiger Zeit prüft man die entweichende Kohlensäure auf ihre Reinheit, indem man die Leitungsröhre etwas unter Quecksilber taucht und die Gasblasen in ein mit Kalilauge gefülltes Probirröhrchen treten läßt. Wird das Gas ohne Rest absorbirt, so stürzt man einen zu $^2/_3$ mit Quecksilber, zu $^1/_3$ mit starker Kalilauge angefüllten etwa 200 cbcm fassenden graduirten Cylinder über die Oeffnung der Leitungs-

röhre, erhitzt zunächst den vordersten Theil der Verbrennungsröhre zum Glühen und schreitet alsdann — wie bei der Varrentrapp-Will'schen Methode — langsam nach hinten fort. Die nebenstehende Figur, aus Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., 2. Bd. (1877), entnommen, zeigt den vollständig zusammengesetzten Apparat. Nachdem schließlich die aus dem Rest des doppelt kohlensauren Natrons entwickelte Kohlensäure sämmtlichen noch in der Röhre befindlichen Stickstoff in den Cylinder getrieben hat, und das Volumen des in letzterem aufgefangenen Gases nach Verlauf einer längeren Zeit auch beim Bewegen des Cylinders nicht mehr abnimmt, hebt man mit Hülfe einer in das Quecksilber eingetauchten kleinen Porcellanschale den Cylinder aus der Quecksilberwanne heraus und taucht ihn in ein hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäß. Nach etwa halbstündigem Stehen hat der Cylinder und das von ihm eingeschlossene Gasvolum die Temperatur des ihn umgebenden Wassers angenommen, man hebt denselben, bis das innere Flüssigkeitsniveau mit dem äußeren gleich steht, notirt das Gasvolumen, die Temperatur des Wassers, den Barometerstand und berechnet nach folgender Formel das Gewicht des aus der abgewogenen Substanz erhaltenen Stickstoffs*):

$$G = \frac{V\,(b - w)}{760\,(1 + 0{\cdot}00367\,t)} \cdot 0{\cdot}0012546.$$

Hierbei ist: G das gesuchte Gewicht,
V das abgelesene Gasvolum in Cubikcentimetern,
b der Barometerstand in Millimetern,
t die Temperatur des Wassers resp. des Gases,
w die Spannung des Wasserdampfes für t^0 in Millimetern Quecksilberdruck.

Bezüglich dieser Methode (welche anwendbar ist bei sämmtlichen stickstoffhaltigen Körpern) berücksichtige man, daß es selbst bei langdauerndem Durchströmen von Kohlensäure durch den Apparat nicht gelingt, die dem Kupferoxyd adhärirende atmosphärische Luft vollständig zu entfernen. Bevor man daher zur gültigen Analyse schreitet, führt man mit einer stickstofffreien Substanz einige Verbrennungen aus, bestimmt dadurch — annähernd wenigstens — die Menge des auch bei gänzlicher Abwesenheit von Stickstoff unabsorbirt bleibenden Gasvolumens, das jedoch kaum 1 cbcm betragen darf, und stellt den gefundenen Fehler bei den Analysen in Rechnung.

c) Bestimmung des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs.

1. Nach Knop.

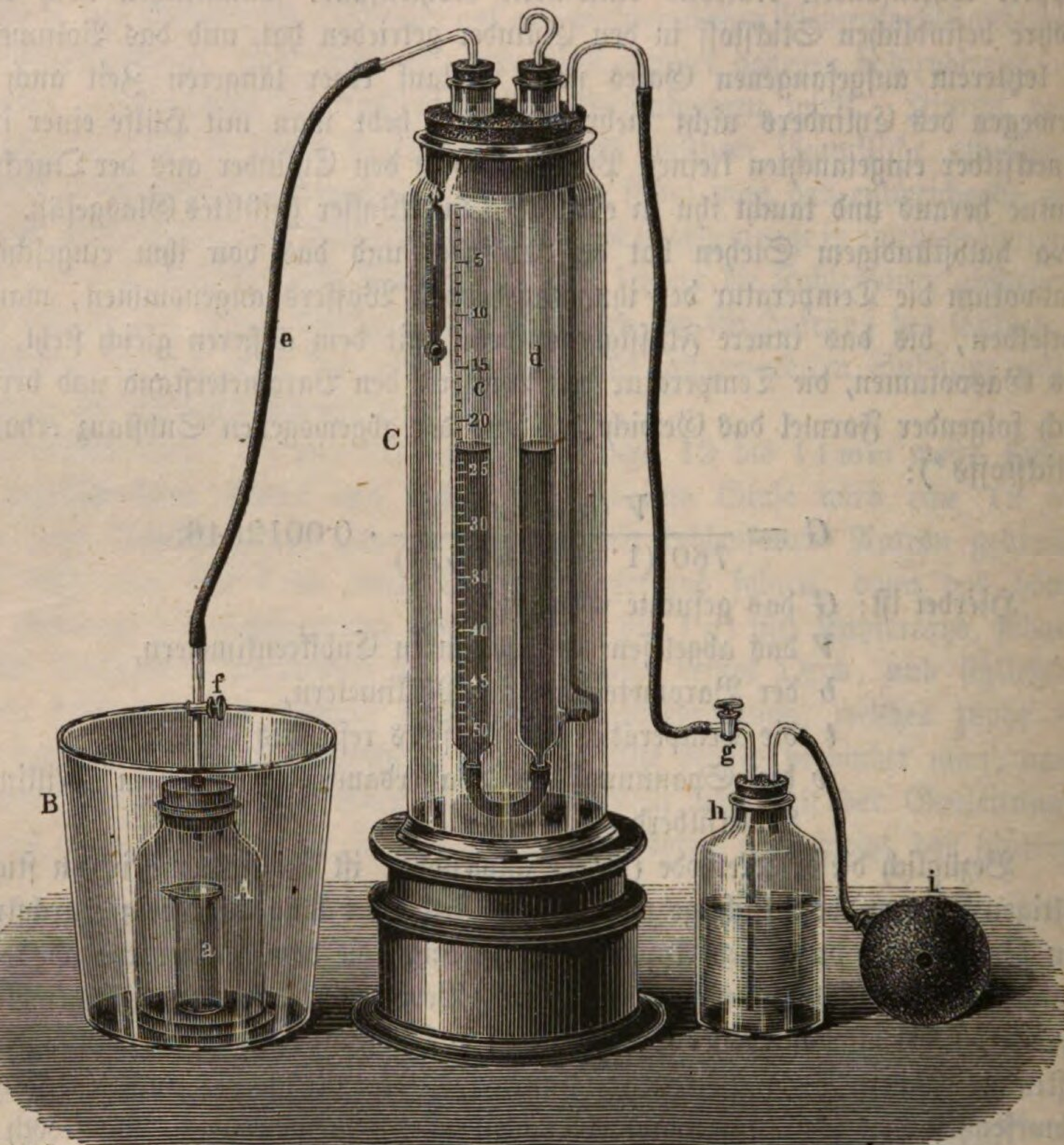
Vermischt man die wässerige Lösung eines Ammoniaksalzes mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron, so wird unter Bildung von Bromnatrium sämmtlicher Stickstoff in Gasform abgeschieden und kann in einer Bürette aufgefangen und gemessen werden.

*) Oder man benutze die weiter unten abgedruckte Dietrich'sche Tabelle.

Zur Ausführung dieser Methode bedient man sich des in Fig. 21 abgebildeten „Azotometers“ *).

A ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes, circa 200 cbcm fassendes Glasgefäß, auf dessen Boden das circa 20 cbcm fassende Cylinderchen *a*, in

Fig. 21.



welches die abgemessene Ammoniaksalzlösung gegossen wird, festgeschmolzen ist **). Der Hals des Entwickelungsgefäßes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des fest und tief einzudrückenden Kautschukstopfens unmöglich wird. *B* ist ein Glasgefäß, welches mit ungefähr 4 Liter kaltem Wasser gefüllt wird, *C* ein hoher mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüll=

*) Siehe W. Knop, Chem. Centralbl. 1860, 244; Fresenius' Zeitschr. 9, 225 und 14, 247; E. Dietrich, Fresen. Zeitschr. 5, 36; P. Wagner ebendaselbst 13, 383 und 15, 250.

**) Die Firma Ehrhard u. Metzger in Darmstadt hält alle Theile des Azotometers einzeln verkäuflich vorräthig.

ter Cylinder, dessen Deckel die communicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäß *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Ausführung. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefäßes *A* werden 10 cbcm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingesetztem Trichter 50 cbcm Bromlauge (s. u.) in den weiteren Raum des Zersetzungsgefäßes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäß in den mit etwa 4 Liter Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballens *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so daß die im Gefäße *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Communication bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsspiegel auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäß mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Brom-Natronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen. Man läßt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30 bis 40 cbcm Flüssigkeit abfließen, nimmt das Entwickelungsgefäß aus dem Wasser, neigt es, so daß von dem Inhalt des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfließt, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert und wiederholt dies, bis der größte Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schließt man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäß heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schließt wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäß wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15 bis 20 Minuten hat das Entwickelungsgefäß mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist, wird das entwickelte Stickstoffvolum, die Temperatur des im Cylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der Dietrich'schen Correctionstabelle (S. 162 bis 163) das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Beispiel der Berechnung.

Es sei gefunden:

Entwickeltes Stickgas	22 cbcm
Temperatur	16° C.
Barometerstand	756 mm,

so sind nach Tabelle I in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefäßes gelöst geblieben

I. Dietrich's Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 cbcm Entwickelungsflüssigkeit (50 cbcm Brom-Natronlauge und 10 cbcm Wasser) bei einem specif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, daß 50 cbcm 200 mg N entsprechen bei einer Entwickelung von 1 bis 100 cbcm Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31	0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93	0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·56	1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18	2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1·16889	1·17208
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·16696
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·16177
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·15663
14°	1·11369	1·11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·15145
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·14620
16°	1·10346	1·10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·14095
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·13562
18°	1·09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·13025
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1·10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·12484
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1·09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·11943
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·11393
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·10839
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·10276
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·09708
25°	1·05499	1·05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	Temperatur nach Celsius.
1·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
1·17014	1·17332	1·17650	1·17168	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
1·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
1·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
1·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
1·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1·18694	15°
1·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
1·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16363	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
1·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
1·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
1·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·14099	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
1·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
1·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14206	1·14512	1·14818	22°
1·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
1·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	1·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
1·09437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter

Absorption des Stickgases

specif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, daß 50 cbcm 200 mg N entspr
100 cbcm Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	
1·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·
1·17014	1·17332	1·17650	1·17168	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·
1·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·
1·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·
1·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·
1·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·
1·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·
1·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16363	1·16674	1·16985	1·
1·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·
1·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·
1·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·14099	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·
1·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·
1·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14206	1·
1·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·
1·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	1·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·
1·09437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	

Millimeter

0·58 cbcm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 cbcm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II 1·15969 mg.

Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22·0 cbcm + 0·58 cbcm) 22·58 cbcm Stickstoff beträgt demnach (22·58 × 1·15969 mg) = 26·19 mg.

Bei allen Düngemitteln, welche den Stickstoff ausschließlich in Form von Ammoniaksalz enthalten, ist diese sehr bequem und schnell ausführbare azotometrische Methode anwendbar. Die Resultate sind sehr genau und zuverlässig, wenn man sorgfältig nach vorstehender Anleitung verfährt.

Der Beachtung sei noch das Folgende empfohlen.

Um richtige Resultate zu erzielen, ist es selbstverständlich nothwendig, daß die im Zersetzungsgefäß enthaltene Luft, welche nach stattgehabter Zersetzung des Ammoniaksalzes sich erwärmt hat, auf genau dieselbe Temperatur zurückgebracht werde, welche sie unmittelbar vor Beginn der Reaction hatte. Dieser höchst wichtigen Forderung wird aber nur dann genügt, wenn das Kühlwasser während der ganzen Dauer des Versuchs eine constante Temperatur behält. Die Temperatur des Kühlwassers wird nun aber durch folgende zwei Momente alterirt.

1. Differenzen, welche etwa zwischen der Temperatur der Zimmerluft und der des Kühlwassers bestehen, suchen sich auszugleichen. Der hieraus für die Methode zu befürchtende Fehler ist dadurch zu eliminiren, daß man ein Wasser von annähernd Zimmertemperatur zum Kühlen verwendet.

2. Die beim Zersetzungsvorgang entwickelte Wärme geht in das Kühlwasser über, woraus eine Fehlerquelle entsteht, die man nicht vollständig eliminiren kann. Der Fehler wird aber verschwindend klein, wenn man das im Entwickelungsgefäß erzeugte Wärmequantum auf eine sehr große Wassermenge vertheilt. Bei Anwendung von 4 Litern Wasser wird der Fehler so gering, daß er keinen bemerkbaren Einfluß auf das Resultat ausübt.

Durch Anwendung von Eiswasser zur Kühlung wäre man im Stande, eine absolute Constanz der Temperatur herzustellen, auch die schnell kühlende Wirkung des Eiswassers würde den Gebrauch desselben sehr empfehlen; allein die durch die Brom-Natronlauge bewirkte Stickstoffabsorption wird bei dieser Temperatur erheblich größer sein, als den Dietrich'schen Zahlen entspricht, und müßte erst besonders festgestellt werden.

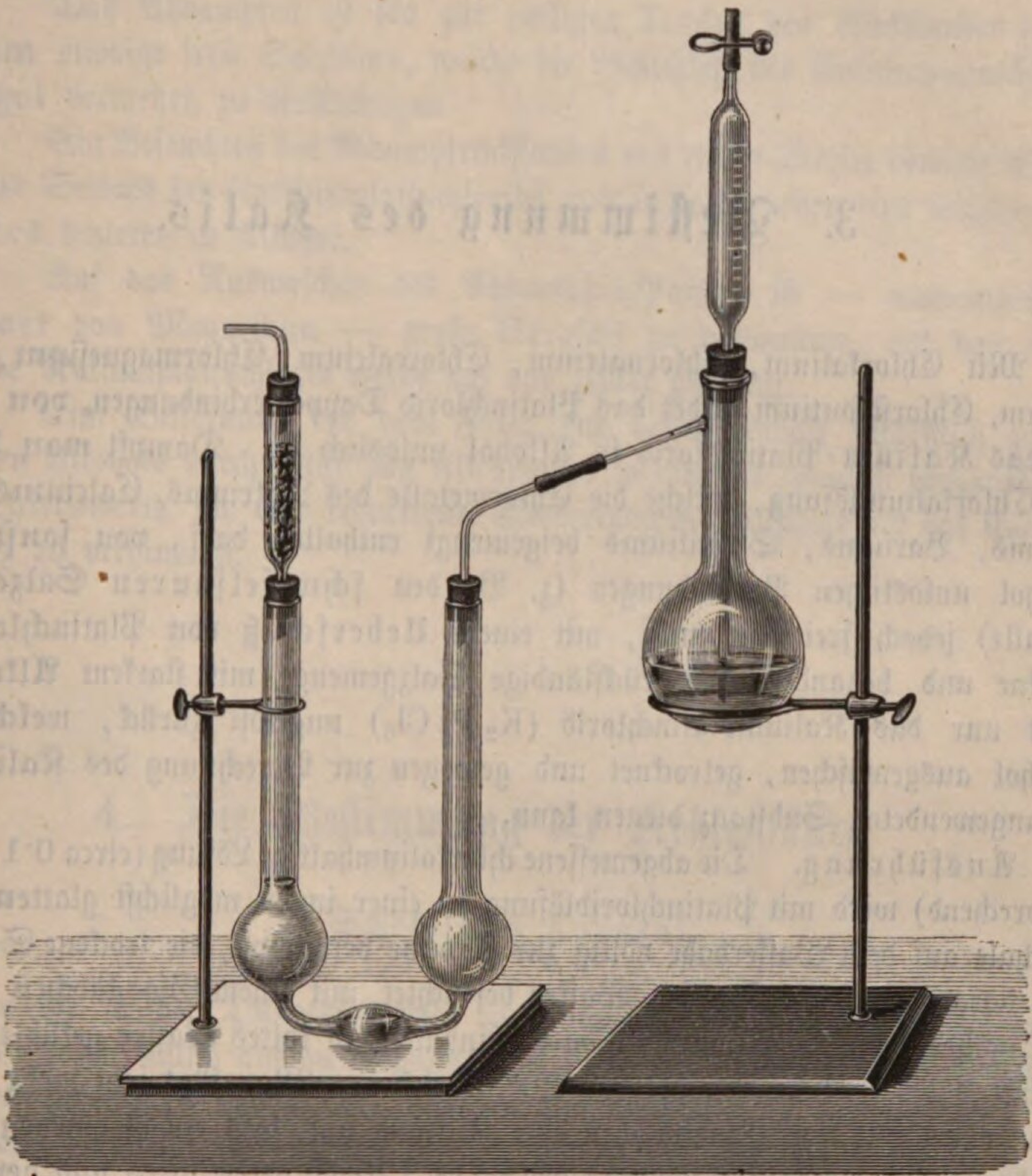
2. Durch Destillation mit Kalilauge.

Kocht man eine Ammoniaksalzlösung mit Kalilauge, so wird unter Bildung von Kalisalz das Ammoniaksalz zersetzt, das Ammoniak verflüchtigt sich mit den entweichenden Wasserdämpfen, läßt sich in vorgelegter titrirter Säure auffangen und durch Zurücktitriren der Säure mit Natronlauge bestimmen.

Ausführung. Einen für die Ausführung dieser Bestimmungsmethode empfehlenswerthen Apparat zeigt die in Fig. 22 gegebene, aus Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode entnommene Abbildung.

Nachdem die gewogene oder in Lösung abgemessene Substanz in das Entwickelungsgefäß gebracht ist, und etwa 20 cbcm titrirter Säure durch das mit

Fig. 22.



Glassplittern gefüllte Röhrchen in den Absorptionsapparat (Péligot'sche Röhre) eingefüllt sind, läßt man aus der durch den Kork des Entwickelungsgefäßes gehenden mit Quetschhahn verschlossenen Pipette*) Natronlauge zulaufen, nimmt den Quetschhahn weg und verbindet das mit Glassplittern gefüllte Röhrchen mit einem Aspirator.

Bei sehr gelindem Kochen der Natronlauge läßt man 1 Stunde lang einen schwachen Strom ammoniakfreier Luft durch den Apparat streichen, spült dann die in dem Glassplitterröhrchen befindliche Säure in die Vorlage ab, gießt in die letztere einige Tropfen Corallinlösung und titrirt mit Natronlauge wie auf Seite 156 näher angegeben.

---

*) Es wird sich empfehlen, an dem oberen Rohr der Pipette, nahe unter dem Quetschhahn, eine kleine Kugel anzublasen, in diese etwas Glaswolle und darauf einige mit concentrirter Schwefelsäure angefeuchtete Bimssteinstückchen zu bringen, um hierdurch die durch den Apparat zu saugende atmosphärische Luft von Ammoniak zu befreien.

Das Verfahren giebt bei sorgfältiger Ausführung zuverlässige Resultate, ist jedoch bei Weitem umständlicher und zeitraubender als die Ausführung der azotometrischen Methode.

3. Bestimmung des Kalis.

Mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorbaryum, Chlorstrontium bildet das Platinchlorid Doppelverbindungen, von welchen nur das Kalium-Platinchlorid in Alkohol unlöslich ist. Dampft man demnach eine Chlorkaliumlösung, welche die Chlormetalle des Natriums, Calciums, Magnesiums, Bariums, Strontiums beigemengt enthalten darf, von sonstigen in Alkohol unlöslichen Verbindungen (z. B. den schwefelsauren Salzen jener Metalle) jedoch frei sein muß, mit einem Ueberschuß von Platinchlorid zur Trockne und behandelt das rückständige Salzgemenge mit starkem Alkohol, so bleibt nur das Kaliumplatinchlorid ($K_2 Pt Cl_6$) ungelöst zurück, welches mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen zur Berechnung des Kaligehaltes der angewendeten Substanz dienen kann.

Ausführung. Die abgemessene chlorkaliumhaltige Lösung (circa 0·1 g K_2O entsprechend) wird mit Platinchloridlösung in einer innen möglichst glatten Porcellanschale auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft, die trockene Salzmasse wird darauf mit zwei Tropfen Wasser befeuchtet, mit einem Glasstäbchen zerrührt und, nachdem die Porcellanschale durch Einhalten in kaltes Wasser gekühlt worden ist, mit 2 bis 3 cbcm Alkohol von 90° zerrieben. Man fügt jetzt mehr Alkohol hinzu, rührt mit dem Glasstäbchen eine Zeitlang um, läßt etwas absetzen, filtrirt die überstehende alkoholische Lösung durch ein bei 120° C. getrocknetes und gewogenes, mit etwas Alkohol befeuchtetes Filter und behandelt den in der Schale verbleibenden Rückstand so oft mit neuen kleinen Portionen Alkohol, als noch ein gefärbtes Filtrat erhalten wird. Filtrirt der Alkohol farblos ab, so spült man das Kaliumplatinchlorid auf das Filter, wäscht noch einige Male mit Alkohol aus, entfernt darauf mit Hülfe von Fließpapier so viel als möglich den Alkohol aus dem Filter, trocknet letzteres im Filtertrockengläschen bei 120° C. und wägt.

Bei der Ausführung dieser Methode ist wesentlich das Folgende zu beachten.

1. Es ist eine etwas größere Menge Platinchlorid anzuwenden, als zur Ueberführung sämmtlicher vorhandener Chlormetalle in Platin-Doppelverbindungen erforderlich ist. War zu wenig Platinchlorid vorhanden, so ist die abgedampfte Salzmasse nicht orangefarben oder fast bräunlich, sondern hellgelb gefärbt und zeigt an den Rändern weißliche Punkte eingelagert; es erscheint ferner der erste Waschalkohol nicht orangefarben, sondern fast farblos und das getrocknete Kaliumplatinchlorid ist nicht rein gelb, sondern hat einen weißlichen Anschein.

2. Das Abdampfen der Lösung sowohl als das Auswaschen des Kalium-

platinchlorids ist in einer von Ammoniakdämpfen freien Atmosphäre vorzunehmen, da anderenfalls die Bildung von in Alkohol unlöslichem Ammoniumplatinchlorid veranlaßt wird.

3. Das Abdampfen ist bis zur völligen Trockne des Rückstandes fortzusetzen, um etwaige freie Salzsäure, welche die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol vermehrt, zu verflüchtigen.

4. Ein Befeuchten des Abdampfrückstandes mit etwas Wasser bewirkt Wasseraufnahme Seitens des Natriumplatinchlorids und in Folge dessen eine leichtere Löslichkeit des letzteren in Alkohol.

5. Auf das Auswaschen des Abdampfrückstandes ist — namentlich bei Gegenwart von Magnesium — große Sorgfalt zu verwenden; erst das völlig gereinigte Kaliumplatinchlorid werde auf das Filter gebracht.

6. Eine Entfernung des vom Filter und dessen Inhalt schließlich zurückgehaltenen Alkohols durch Hülfe von Fließpapier so viel als thunlich vorzunehmen, ist empfehlenswerth, um eine reducirende Einwirkung des Alkohols auf das Kaliumplatinsalz zu verhindern.

4. Die Bestimmung der Kohlensäure.

a) Scheibler's Apparat.

Für die in der Düngerindustrie vorkommenden Kohlensäurebestimmungen, welche sich hauptsächlich auf die Gehaltsermittelung der Knochenkohle, der Knochenasche, des Leimkalkes und einiger anderer Rohphosphate an kohlensaurem Kalk beschränken, empfiehlt sich in den meisten Fällen der Scheibler'sche Apparat, dessen Princip in einer volumetrischen Bestimmung durch Salzsäure frei gemachter Kohlensäure besteht.

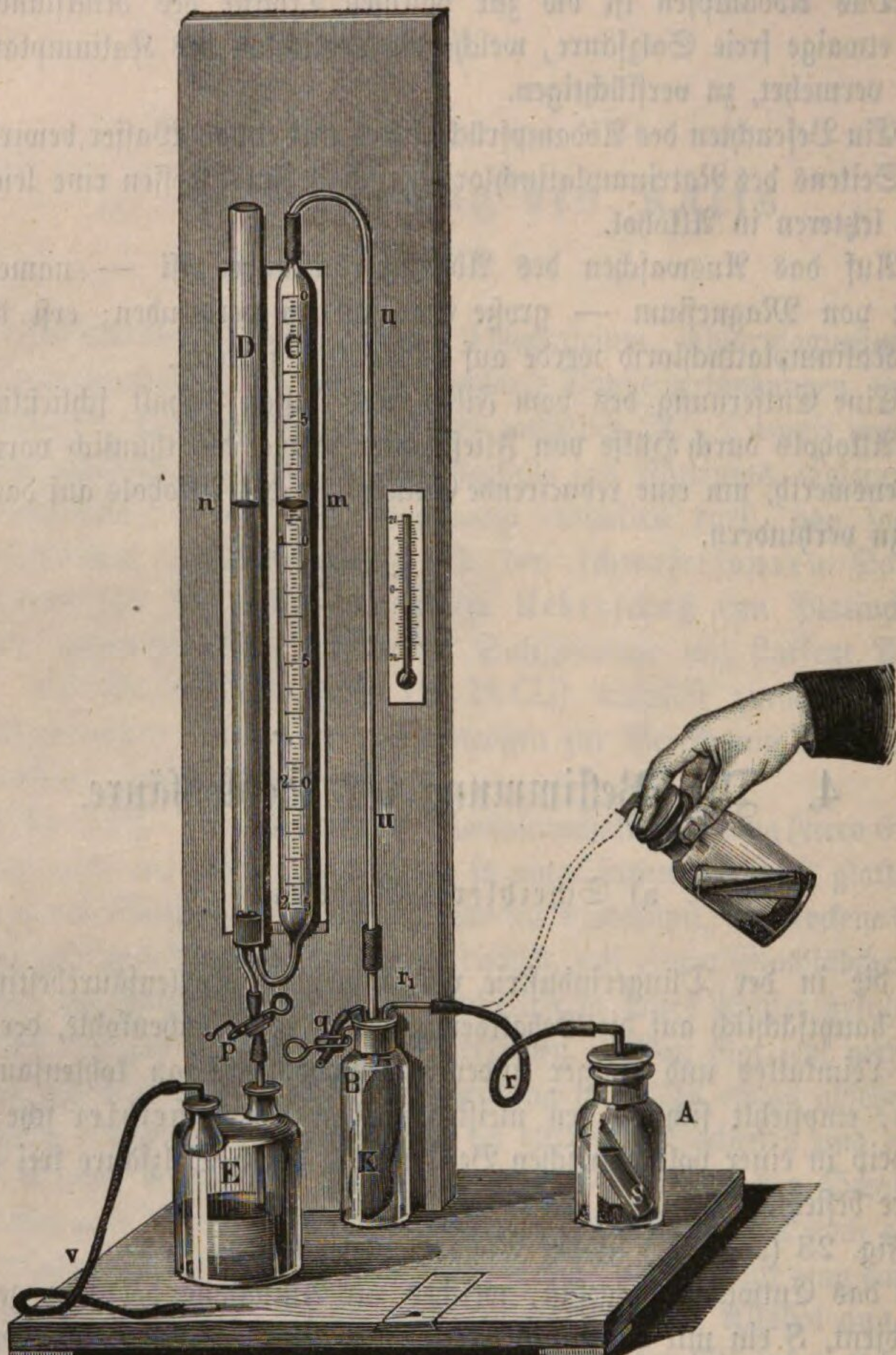
In Fig. 23 (a. f. S.) ist der Apparat abgebildet.

A ist das Entwickelungsgefäß, welches zur Aufnahme der fein gepulverten Substanz dient, *S* ein mit Salzsäure zu füllender Guttaperchacylinder, der, sobald die Entwickelung beginnen soll, durch Neigen des Gefäßes entleert wird. Die Flasche *A* wird durch einen sorgfältig eingeriebenen und gefetteten Glasstöpsel geschlossen. In diesen Stöpsel ist ein Gasleitungsrohr eingekittet, welches die entwickelte Kohlensäure in die postpapierdünne Kautschukblase *K* (im Innern des dreifach tubulirten Gefäßes *B*) führt. Die weitere Construction des Apparates, welche der des oben beschriebenen Azotometers ähnlich ist, ergiebt sich aus der Zeichnung; es sei nur noch bemerkt, daß die Bürette *C* in 25 Grade à 4 ccm getheilt ist und daß man beim Gebrauche des Apparates darauf zu achten hat, daß vor Beginn der Kohlensäureentwickelung der Kautschukbeutel *K* entleert sei, was eventuell durch vorsichtiges Einblasen von Luft bei *q* zu bewirken ist.

Beim Beginn des Versuches werden die Röhren *C* und *D* bis zum Null-

punkt mit Wasser gefüllt, indem man bei *v* Luft einbläst, den Quetschhahn *p* öffnet und den Glasstöpsel des Entwickelungsgefäßes *A* abhebt. In das letztere

Fig. 23.



bringt man nun die fein gepulverte abgewogene Substanz, füllt den Guttaperchacylinder mit 10 cbcm Salzsäure von 1·12 specif. Gew., stellt ihn vorsichtig in das Gefäß *A* und verschließt dieses mit dem Glasstopfen. Die durch das Aufsetzen des Stopfens entstandene Luftverdichtung in *A*, welche sich bis nach *C* fortpflanzt und den Wasserstand in *C* hinab- und in *D* hinaufdrückt, hebt man durch vorübergehendes Oeffnen des Quetschhahns *q* wieder auf. Man faßt jetzt mit der rechten Hand die Flasche *A* (um Erwärmung zu vermeiden am Halse), läßt unter Neigen und vorsichtigem Schwenken etwas Salzsäure auf die Substanz fließen und öffnet gleichzeitig mit der Linken den Quetschhahn *p* in der Weise, daß mit dem Wasserspiegel in *C* auch der in *D* gleichmäßig sinkt. Hat die

Kohlensäureentwickelung aufgehört, was man daran erkennt, daß das Niveau in der Bürette während mehrerer Secunden unverändert bleibt, so stellt man den Wasserstand in C und D auf genau gleiche Höhe, liest den Stand des Wassers an der Scala ab, notirt die Lufttemperatur und den Barometerstand.

Da die zum Entwickeln der Kohlensäure dienende Salzsäure eine gewisse Menge Kohlensäure absorbirt, so bedarf das abgelesene Volum einer Correction und zwar ermittelte Scheibler durch zahlreiche unter Anwendung von reinen kohlensauren Salzen angestellte Versuche hierfür den constanten Factor von 3·2 cbcm resp. 0·8⁰, so daß nach folgender Formel die Berechnung auszuführen sein würde:

$$G = \frac{(v + 3{\cdot}2) \cdot 0{\cdot}00198\,(b - s)}{(1 + 0{\cdot}0037 \cdot t)\,760}.$$

Hierbei ist G das zu suchende Gewicht,
v das abgelesene Volum in Cubikcentimetern,
b der Barometerstand,
t die Temperatur,
s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t.

Später fand Scheibler jedoch, daß die Correction von $0{\cdot}8^0$ für die Knochenkohle nicht richtig sei, indem bei der Behandlung der Kohle mit Salzsäure die in der letzteren verdichteten Luftarten frei werden und sich zu dem Kohlensäurevolum addiren. Scheibler constatirte, daß der Werth der Correctionsgröße je nach der Größe des abgelesenen Volums veränderlich sei, so zwar, daß die Correction anfangs für sehr geringe Ablesungen den negativen Werth $- 0{\cdot}2$ besitze, dann allmählig, mit den Volumablesungen wachsend, bei $4^0 = 0$ sei um endlich bei 10^0 und mehr den constanten Werth von $+ 0{\cdot}2$ zu erhalten.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse hat Scheibler besondere Tabellen berechnet, welche direct aus der Ablesung am Apparat den Gehalt an Kohlensäure und kohlensaurem Kalk der verschiedenen zur Anwendung gelangten Substanzen angeben.

Bezüglich dieser Tabellen sei auf die als Manuscript gedruckte Anleitung zum Gebrauch des Apparates von C. Scheibler verwiesen, welche dem von der Firma Warmbrunn Quilitz u. Co. in Berlin zu beziehenden Apparat beigefügt wird.

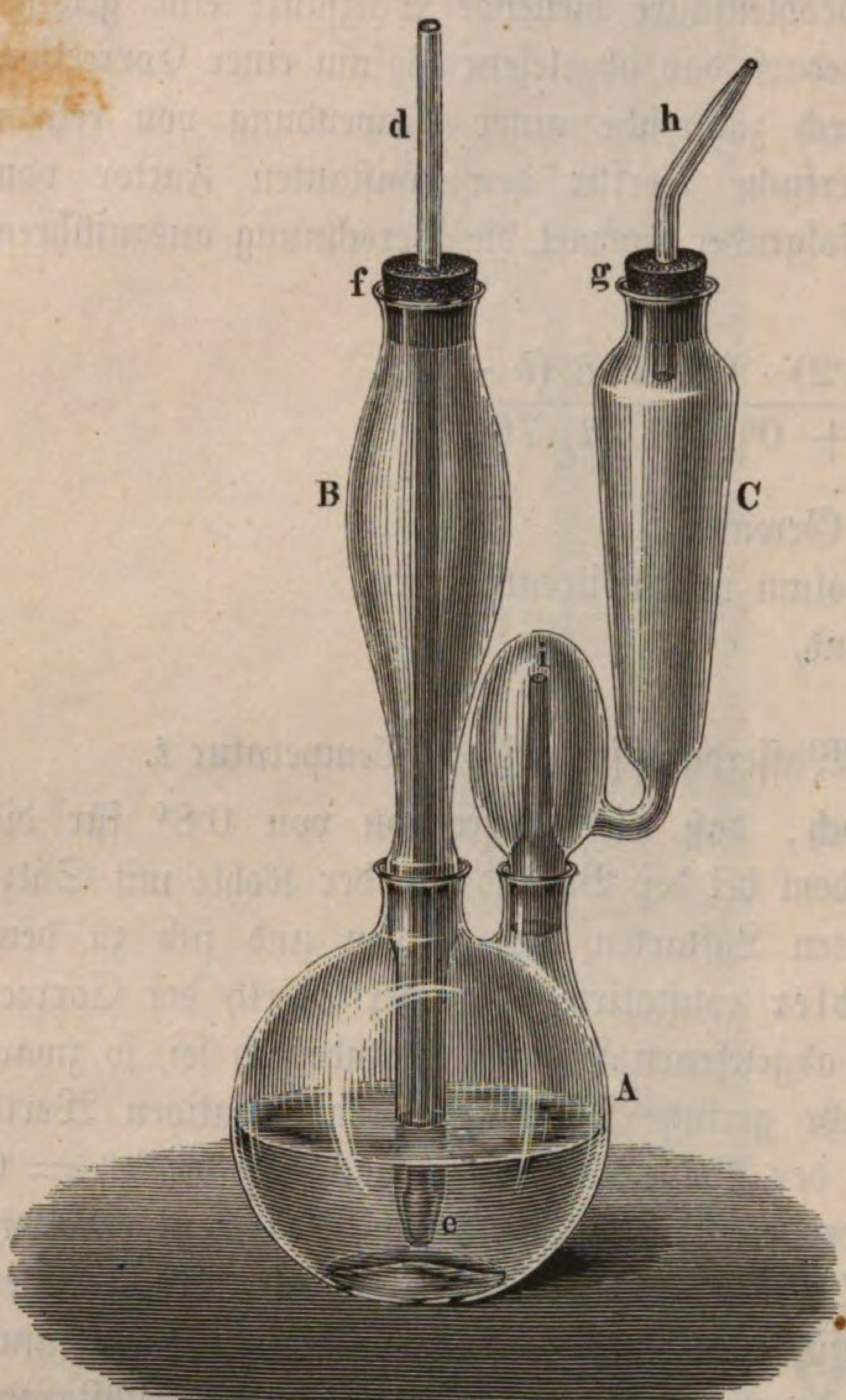
b) Geißler's Apparat.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensäureärmeren Substanzen, wie in den meisten Guanophosphaten und Mineralphosphaten empfiehlt sich der in Fig. 24 (a. f. S.) abgebildete Apparat von Geißler*). A ist ein doppelt tubulirtes Kölbchen, in dessen einen Tubus das Gefäß B, in dessen anderen Tubus

*) C. Schumann, Anleitung zur Untersuchung der künstlichen Düngemittel ꝛc., S. 32.

das Waschgefäß *C* luftdicht eingeschliffen ist. Das Glasrohr *de* ist unten und oben offen und ist bei *e* wasserdicht in *B* eingeschliffen. *A* und *C* communiciren durch das Röhrchen *i*. In das Gefäß *C* bringt man etwa 5 cbcm concentrirte Schwefelsäure.

Fig. 24.



Ausführung. Je nach dem mehr oder minder großen Kohlensäuregehalt bringt man 1 bis 5 g Substanz in das Zersetzungsgefäß *A* und fügt etwas Wasser hinzu. Nachdem man die obere Oeffnung der Röhre *de* mit einem Stückchen Kautschukschlauch verschlossen hat, wird das Gefäß *B* eingesetzt, der Stopfen *f* an der Röhre *de* hinaufgeschoben, ohne den Verschluß bei *e* zu lüften, *B* mittelst einer Pipette mit Salzsäure gefüllt und der Stopfen *f* wieder in seine frühere Lage gebracht. Nachdem auch das Waschgefäß *C* eingesetzt und der Apparat gewogen ist, läßt man durch zeitweiliges Lüften des Stopfens *f* und zugleich des Verschlusses bei *e* successive Salzsäure nach *A* fließen. Sobald die Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, erhitzt man das Entwickelungskölbchen bis zum beginnenden Sieden, öffnet darauf den Verschluß bei *d*, saugt durch einen bei *h* angelegten Aspirator langsam Luft durch den Apparat, läßt vollständig erkalten und wägt wieder. Der Gewichtsverlust des Apparates giebt die Kohlensäure der angewendeten Substanz an.

II. Darstellung der zur Phosphorsäure-, Stickstoff- und Kalibestimmung erforderlichen Lösungen und Titerflüssigkeiten.

1. Concentrirte Molybdänlösung (zum Ausfällen).

150 g käufliches reines molybdänsaures Ammoniak werden zerrieben, in eine Porcellanschale gebracht, mit $^1/_2$ L Wasser übergossen, unter Erwärmen gelöst, noch $^1/_2$ L Wasser hinzugefügt und die Lösung darauf in 1 L concentrirter Salpetersäure von 1·2 specif. Gew. (nicht umgekehrt die Säure in die Molybdänlösung) gegossen. Nachdem die Lösung einige Tage im warmen Zimmer gestanden hat, wird sie — wenn nöthig — klar abgehebert und vor Licht geschützt aufbewahrt.

2. Verdünnte Molybdänlösung (Waschflüssigkeit).

1 Volum concentrirte Molybdänlösung wird mit 3 Volumen destillirtem Wasser vermischt.

3. Magnesiamixtur.

110 g krystallisirtes reines Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium werden mit 700 cbcm Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) und 1300 cbcm Wasser übergossen, gelöst und nach mehrtägigem Stehen filtrirt.

4. Essigsaure Natronlösung.

100 g krystallisirtes essigsaures Natron löst man unter Zufügen von 40 cbcm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäurehydrat oder 1·045 specif. Gew.) in Wasser, verdünnt die Lösung auf 1 L und filtrirt.

5. Titrirte Kalkphosphatlösung zur Titerstellung der Uranlösung.

Annähernd 5·5 g reiner dreibasisch phosphorsaurer Kalk werden in einen Literkolben gebracht und in eben ausreichender Menge Salpetersäure gelöst.

Diese Lösung wird mit destillirtem Wasser auf 1 L verdünnt, filtrirt und dreimal in je 50 cbcm dieser Lösung der Gehalt an Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 151) bestimmt. 130 cbcm Molybdänlösung sind zum Ausfällen erforderlich. Das Mittel der erhaltenen Resultate (deren größte Differenz noch nicht 1 mg Phosphorsäure betragen darf) wird als der Titer der Lösung notirt.

6. Titrirte Uranlösung.

100 g feingeriebenes essigsaures Uranoxyd werden unter Zusatz von 15 cbcm Essigsäure (von 33 Proc. Essigsäurehydrat oder 1·045 specif. Gew.) in circa $2^1/_2$ L Wasser gelöst, die Lösung wird einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Zur Titerstellung werden 50 cbcm der titrirten Kalkphosphatlösung (5) in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen gebracht mit 10 cbcm essigsaurer Natronlösung (4) versetzt und, wie auf S. 153 näher beschrieben, mit der zu bestimmenden Uranlösung titrirt. Dieser Versuch ist so oft und unter größter Sorgfalt zu wiederholen, bis ein absolut sicheres und genaues Resultat erzielt ist. Die Uranlösung wird alsdann mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, daß

1 cbcm der Uranlösung = 0·005 g Phosphorsäure

entspricht.

Beispiel. Die titrirte Kalkphosphatlösung enthalte in 50 cbcm etwa 0·116 g Phosphorsäure. Zur Ausfällung dieser Phosphorsäure sind dann 23·2 cbcm Uranlösung, von welcher 1 cbcm = 0·005 g Phosphorsäure entspricht, erforderlich. Sind nun von der zu bestimmenden Uranlösung nur etwa 22·1 cbcm verbraucht worden, so sind auf je 22·1 cbcm dieser Uranlösung noch 1·1 cbcm destillirtes Wasser hinzuzufügen, um sie auf den vorgeschriebenen Titer zu bringen.

Beträgt die vorhandene Menge der in eine trockene Flasche genau eingemessenen Uranlösung etwa 2400 cbcm, so sind derselben

$$\left(\begin{array}{r} 22{\cdot}1 : 1{\cdot}1 = 2400 : x \\ x = 119{\cdot}5 \end{array}\right)$$

119·5 cbcm Wasser hinzuzufügen.

Nachdem die so verdünnte Uranlösung durch nochmalige sorgfältige Titration der Kalkphosphatlösung geprüft und ihr Wirkungswerth als genau dem Titer: 1 cbcm = 0·005 g P_2O_5 entsprechend gefunden worden ist, bewahrt man sie in verschlossener und vor Licht geschützter Flasche auf.

7. Concentrirte Lösung von citronensaurem Ammoniak.

100 g krystallisirte käufliche Citronensäure werden in einen Halbliterkolben gebracht, mit circa 100 cbcm Wasser und 120 cbcm concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergossen und gelöst. Die Lösung wird in ein Becherglas gespült, mit Ammoniakflüssigkeit genau neutralisirt, darauf in den Halbliterkolben zurückgespült, bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, umgeschüttelt, filtrirt und in vollständig angefüllten, gut verschlossenen Gläschen von etwa 150 cbcm Inhalt kühl aufbewahrt.

8. Verdünnte Lösung von citronensaurem Ammoniak (Waschflüssigkeit).

1 Volum concentrirte Lösung von citronensaurem Ammoniak (7) wird mit 2 Volumen destillirtem Wasser vermischt.

9. Titrirte Lösung von kohlensaurem Natron zur Titerstellung der Schwefelsäure.

13·2 bis 13·5 g wasserfreies reines kohlensaures Natron (durch öfteres Umkrystallisiren des käuflich reinen kohlensauren Natrons oder durch Glühen von reinem doppelt kohlensaurem Natron hergestellt) werden in 1 L Wasser gelöst. 50 cbcm dieser Lösung bringt man in eine mit Deckel gewogene halbkugelige Platinschale, verdampft sie auf dem Wasserbade, trocknet bei allmälig gesteigerter Temperatur im Luftbade, erhitzt bei aufgelegtem Deckel vorsichtig über der Flamme bis schließlich zum starken Glühen, läßt im Exsiccator erkalten, wägt rasch, glüht nochmals, läßt erkalten und wägt wieder.

Der Versuch wird noch zweimal mit je 50 cbcm der Lösung wiederholt und das Mittel aus den drei Versuchen, falls ihre Resultate genügend übereinstimmen, als der Titer der Lösung notirt.

10. Titrirte Schwefelsäure (½ Normalsäure).

Man verdünnt circa 30 g concentrirte reine Schwefelsäure mit Wasser zu 1 L, läßt die Flüssigkeit bis auf $17\frac{1}{2}^0$ C. erkalten und stellt den Titer folgendermaßen fest.

20 cbcm der Schwefelsäure läßt man in eine Porcellanschale fließen, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit einer kohlensäurefreien Natronlauge, welche im Liter ungefähr 20 g Natronhydrat enthält; die verbrauchten Cubikcentimeter dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 cbcm der titrirten Lösung von kohlensaurem Natron (9) in ein Kochfläschchen, färbt mit Corallin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 cbcm) der zu bestimmenden Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titrirt mit der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung.

Nachdem durch mehrmalige Wiederholung des Versuches die Resultate sichergestellt sind, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgendem Beispiel: Angenommen, man habe 21·4 cbcm Natronlauge zur Sättigung von 20 cbcm Schwefelsäure verbraucht; es seien ferner den 50 cbcm der titrirten Lösung von kohlensaurem Natron 30 cbcm Schwefelsäure zugesetzt und zum Rücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure 9 cbcm Natronlauge verbraucht worden, so entsprechen diese 9 cbcm Natronlauge

$$\left(\begin{array}{r} 21{\cdot}4 : 20 = 9 : x \\ x = 8{\cdot}41 \end{array}\right)$$

8·41 cbcm Schwefelsäure, welche von den 30 cbcm Säure in Abzug zu bringen sind.

50 cbcm der titrirten kohlensauren Natronlösung sind mithin durch

$$(30 \text{ minus } 8{\cdot}41 = 21{\cdot}59)$$

21·59 cbcm Schwefelsäure gesättigt worden. Angenommen, in 50 cbcm der titrirten kohlensauren Natronlösung seien 0·650 g Na_2CO_3 enthalten, so berechnen sich daraus

$$\left(\begin{array}{r} 106 : 80 = 0{\cdot}65 : x \\ x = 0{\cdot}4906 \end{array}\right)$$

0·4906 g SO_3, welche in 21·59 cbcm der Schwefelsäure enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf $^1/_2$ Normalsäure (welche in 20 cbcm = 0·400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21·59 cbcm derselben auf

$$\left(\begin{array}{r} 0{\cdot}40 : 20 = 0{\cdot}4906 : x \\ x = 24{\cdot}53 \end{array}\right)$$

24·53 cbcm mit Wasser zu verdünnen oder man hat auf je 1 L der Säure 136·2 cbcm Wasser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine abermalige Titration in oben beschriebener Weise vorgenommen und eventuell durch Wasserzusatz oder Säurezusatz der Titer der Schwefelsäure so gestellt, daß 20 cbcm genau 0·400 g SO_3 enthalten.

11. Titrirte Natronlauge*) ($^1/_4$ Normalnatron).

Circa 11 g reines kohlensäurefreies Natronhydrat werden in 1 L destillirtem Wasser gelöst.

Zur Titerstellung dieser Lösung bringt man 20 cbcm $^1/_2$ Normalschwefelsäure (10) in eine Porcellanschale, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der auf eine Temperatur von $17^1/_2{}^0$ C. gebrachten Natronlauge bis zu eintretender Rothfärbung. Die Natronlauge verdünnt man alsdann so weit mit destillirtem Wasser, daß 40 cbcm derselben genau 20 cbcm der $^1/_2$ Normalschwefelsäure entsprechen.

Beispiel: Waren zur Sättigung von 20 cbcm Schwefelsäure etwa 38·5 cbcm Natronlauge erforderlich, so sind je 38·5 cbcm Natronlauge mit 40 minus 38·5 = 1·5 cbcm Wasser, oder 1000 cbcm Natronlauge mit

---

*) Wendet man Lackmustinctur als Indicator an, so ist titrirte Barytlösung, der größeren Schärfe der Endreaction wegen, dem Natron vorzuziehen. Bei Anwendung von Corallinlösung dagegen fällt der erwähnte Vortheil der Barytlösung weg und muß man der Natronlauge, ihres constant bleibenden Titers wegen, den Vorzug geben.

$$\left(\begin{array}{r} 38{\cdot}5 : 1{\cdot}5 = 1000 : x \\ x = 39{\cdot}0 \end{array}\right)$$

39·0 cbcm Wasser zu verdünnen.

Durch mehrmalige Wiederholung der Titration ist die Natronlauge auf die Richtigkeit ihres Titers zu prüfen, eventuell durch Wasser- oder Natronzusatz zu corrigiren.

Die Natronlauge ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

12. Brom-Natronlauge.

100 g Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf $1^1/_4$ L verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 cbcm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt wird die Bromlauge in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

13. Platinlösung (100 cbcm = 5 g Pt).

1 Theil reines metallisches Platin erhitzt man mit 7 bis 8 Theilen Salzsäure von 1·12 specif. Gew. in einem Kochfläschchen bis auf etwa 80° C. und fügt ungefähr 10 Tropfen concentrirte Salpetersäure hinzu. Ist das Platin in Form von Platinmohr (aus den Rückständen der Kalibestimmung gewonnen, s. u.) vorhanden, so findet eine momentane heftige Reaction statt. Nachdem diese vorüber ist, wiederholt man den tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure unter jedesmaligem Abwarten der Reaction so lange, bis alles Platin (bis auf einen geringen aus Silicaten und organischen Stoffen bestehenden Rückstand) in Lösung gegangen ist. Mehr als $1^1/_2$ Theile Salpetersäure dürfen jedoch nicht verwendet worden sein.

Die erkaltete Lösung filtrirt man in eine Porcellanschale, wäscht das Filter mit Wasser nach und dampft die Lösung im Wasserbade bis auf einen in der Kälte erstarrenden Rückstand ab. Diesen Rückstand vermengt man (um noch etwa vorhandene Salpetersäure zu zersetzen) mit etwa 25 bis 50 cbcm Salzsäure, dampft wieder auf dem Wasserbad ein und nimmt den jetzt erhaltenen Rückstand so oft mit destillirtem Wasser auf und dampft ihn bei Wasserbadwärme so oft wieder ein, als noch Salzsäuredämpfe wahrnehmbar sind.

Den salzsäurefreien Rückstand löst man jetzt in etwas destillirtem Wasser auf, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit so viel Wasser, daß auf 1 g des zur Auflösung verwendeten Platins circa 16 bis 18 cbcm Flüssigkeit erhalten werden, bestimmt den Gehalt dieser Lösung an metallischem Platin durch Abdampfen von 5 cbcm derselben in einem gewogenen Porcellantiegel, Glühen und Wägen des Rückstandes, und versetzt darauf die Platinlösung mit so viel Wasser, daß 100 cbcm derselben 5 g metallisches Platin enthalten.

Die Platinchloridlösung muß, auf dem Wasserbade abgedampft, einen in absolutem Weingeist vollkommen klar löslichen Rückstand hinterlassen und darf nicht röthlich (Anwesenheit von Platinchlorür) gefärbt sein.

III. Die Probenahme und Vorbereitung der Probe zur Analyse.

Die Resultate der chemischen Untersuchung eines Handelsdüngers können nur dann einen Werth haben, wenn die zur Analyse verwendete Substanz eine wirkliche Mittelprobe, ein getreues Durchschnittsmuster der Waare repräsentirt. Erwägt man, daß trotz der so sehr geringen Homogenität, welche im Allgemeinen die Handelsdünger darbieten, die für eine analytische Bestimmung zu verwendende Substanz meist nur aus wenigen Grammen, die Waare dagegen, deren durchschnittlicher Gehalt sich mit dem der Probe genau decken soll, oft aus mehreren Hundert Centnern besteht, nicht selten das Millionenfache der in Untersuchung genommenen Probe darstellt, und erwägt man ferner, daß das finanzielle Interesse des Händlers wie des Käufers oft mit großen Summen bei derartigen Analysen engagirt ist: so wird man es verstehen, von wie großer Wichtigkeit es ist, auf die Probenahme der Düngemittel und auf die Vorbereitung der Probe zur Analyse die größte Sorgfalt zu verwenden. Liegt ein grobstückiges Material (Phosphorite, Knochen, Lederabfälle u. dgl.) zur Untersuchung vor, so ist die Probenahme sehr schwierig. Eine Zerkleinerung größerer Mengen desselben unter Anwendung von Mahl- und Siebvorrichtungen ist dabei unumgänglich nothwendig, bevor man zur Entnahme kleinerer Proben schreiten kann. Ebenso müssen die im rohen Peruguano und ähnlich beschaffenen Rohguanos oder Rohphosphaten vorkommenden Knollen zerkleinert werden, weil sie meist eine andere Zusammensetzung haben, als die mit ihnen gemengte pulverige Substanz.

Bei allem fabrikmäßig verarbeitetem Material jedoch, bei Düngerfabrikaten ist man dieser Arbeit überhoben und kann man sogleich zur eigentlichen Probenahme schreiten.

Man bedient sich zur Beschaffung eines Durchschnittsmusters gemeinlich des in Fig. 25 abgebildeten Probeziehers*). Derselbe ist ein langer, halbkreisförmig geschlossener Löffel aus starkem Eisenblech von 3 cm Breite und 60 cm Länge, welcher am unteren Ende *b* in eine Spitze ausgeschmiedet und am oberen mit einem Handgriff *a* versehen ist. Mit diesem Instrument sticht man in den Haufen resp. in die Säcke, aus denen die Probe entnommen werden soll, bis zum Handgriff hinein, dreht einmal um, zieht es langsam wieder heraus und entleert es in ein geeignetes Gefäß. Man wiederholt diese Operation so oft als es zur Erlangung einer Durchschnittsprobe nöthig erscheint. Je größer der zu prüfende Haufen oder die Anzahl der Säcke ist, je grobkörniger oder je ungleichmäßiger gemischt die Waare ist, um so mehr Proben sind zu entnehmen und um so gleichmäßiger sind die Probenahmestellen auf das Ganze zu vertheilen. Mit

*) C. Schumann, Anleitung zur Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe 1876.

Hülfe dieses Probeziehers ist man im Stande, nicht nur aus verschiedenen Säcken oder von verschiedenen Stellen eines Haufens ziemlich gleich große Quantitäten, sondern diese zugleich auch aus verschiedenen Schichten der Waare zu entnehmen. Die etwa durch 20 bis 30 oder noch mehr Ziehungen gewonnene, bei größeren Waarenquantitäten mehrere Kilo betragende Probe wird jetzt sorgfältig gemischt und auf eine Tischplatte gleichmäßig ausgebreitet. Mit einem Löffel oder einem anderen passenden Geräth nimmt man nun gleichmäßig von vielen Stellen der Fläche kleinere Portionen, bis diese zusammen je nach der mehr oder weniger gleichmäßigen Beschaffenheit der Waare 250 bis 500 g betragen, und bereitet die so gewonnene Probe für die Analyse vor.

Fig. 25.



Gleichmäßig fein gepulverte und trockene Substanzen, wie gedämpftes staubfeines Knochenmehl, werden in einer geräumigen Reibschale sorgfältig gemischt; besteht dagegen die Probe aus einer nicht gleichmäßig gepulverten, mit gröberen Stücken oder Knollen untermengten Substanz, wie es bei Kalisalzen, Ammoniaksalz, Superphosphaten der Fall ist, so trennt man, falls die Probe trocken genug ist, die gröberen Theile von den feineren durch Anwendung eines Blechsiebes mit Löchern von $1^1/_2$ bis 2 mm Durchmesser, zerreibt den Siebrückstand in einer geräumigen Reibschale und vermengt die zerriebene Substanz alsdann auf das Sorgfältigste mit dem Siebproduct. Es kommen bisweilen Superphosphate vor, die beim Reiben schmierig werden; man thut am besten, in solchen Proben durch sanftes Drücken nur die Klümpchen möglichst zu zertheilen, und lieber eine etwas größere Gewichtsmenge derselben für die Analyse zu verwenden, anstatt die Probe durch heftiges Drücken und Reiben in einen festen Teig zu verwandeln.

Besteht die Düngerprobe aus einem gröberen Knochenmehl oder einem anderen harten grobkörnigen Material, so mahlt man die ganze Probe auf einer kleinen Handmühle zu einem feinen Pulver, mengt dieses sorgfältig und zerreibt eine kleine Probe davon in einer Reibschale bis zu erforderlicher Feinheit.

Eine etwaige Versendung von Düngerproben geschehe in Blechdosen oder verkorkten Flaschen; Verpackung in Holz, Papier, selbst Thierblase, da auch diese nicht vor Wasserverdunstung schützt, ist unzulässig.

IV. Specielle Vorschriften für die Untersuchungen.

1. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

1. Phosphorsäure. 10 g der feingeriebenen Substanz bringt man in einen Halbliterkolben, durchfeuchtet sie mit etwa 40 cbcm Wasser, fügt 40 cbcm Salpetersäure (1·2 specif. Gew.) hinzu und kocht 1/4 Stunde lang. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, bringt 250 cbcm des Filtrats in einen Halbliterkolben, fügt Natronlauge hinzu, bis eine geringe bleibende Trübung entsteht, klärt die Lösung wieder durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, füllt zur Marke mit Wasser auf, schüttelt um, versetzt 50 cbcm der Lösung mit 10 cbcm essigsaurer Natronlösung und titrirt mit Uranlösung nach S. 153.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben den Phosphorsäuregehalt der Substanz direct in Procenten an.

Sollte die Lösung auf Zusatz von essigsaurem Natron sich trüben, so sind neue 50 cbcm Lösung in eine Porcellanschale zu bringen, mit 130 bis 180 cbcm Molybdänlösung auszufällen und nach S. 151 weiter zu behandeln.

Die erhaltene $Mg_2P_2O_7$ mit 128 multiplicirt, giebt den Gehalt der Substanz an P_2O_5, oder mit 279·2 multiplicirt, den Gehalt an $Ca_3P_2O_8$ in Procenten an.

2. Stickstoff. 1 g Substanz wird nach Varrentrapp-Will mit Natronkalk verbrannt und das entweichende Ammoniak in 20 cbcm 1/2 Normalsäure aufgefangen (S. 155).

3. Kohlensäure. In 2 g (beziehungsweise 1·7 g = Scheibler's Normalgewicht) Substanz wird die Kohlensäure im Scheibler'schen Apparat bestimmt (S. 167).

4. Freier Kalk wird aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen berechnet, von welchen die eine mit der ursprünglichen Substanz, die andere mit einer Probe, welche wiederholt mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet und darauf bis zur vollständigen Verflüchtigung des Ammoniaksalzes erhitzt wurde, ausgeführt wird.

5. Wasser. Man trocknet 3 bis 4 g Substanz bei 100° C. im Trockengläschen bis zum constanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust den procentischen Feuchtigkeitsgehalt.

6. Sand, Thon 2c. Ist eine Bestimmung des Sand- und Thongehaltes erforderlich, so bringt man die für die Phosphorsäurebestimmung abgewogenen 10 g Substanz in ein Kochfläschchen, löst sie bei aufgesetztem Trichterröhrchen in Salpetersäure, filtrirt die Lösung durch ein kleines Filter in einen Halbliterkolben, wäscht den Rückstand aus, glüht ihn und wägt ihn, während das bis auf 500 cbcm verdünnte Filtrat zur Phosphorsäurebestimmung dient.

b) Guanophosphate.

(Bakerguano, Mejillonesguano und ähnliche Phosphate.)

1. Phosphorsäure. 10 g der feingepulverten Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 cbcm Wasser und 40 cbcm concentrirter Salpetersäure übergossen, $1/4$ Stunde gekocht, darauf 10 cbcm Salzsäure und 2 g chlorsaures Kali hinzugefügt und nochmals eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Umschütteln und Filtriren durch ein trockenes Faltenfilter werden 20 cbcm mit 160 cbcm Molybdänlösung gefällt und nach S. 151 weiter behandelt.

Das Gewicht der $Mg_2 P_2 O_7$ mit 160 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt, oder mit 349·3 multiplicirt, den Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk ($Ca_3 P_2 O_8$) in Procenten an.

2. Stickstoff. In 2 g Substanz wird der Stickstoff durch Verbrennung mit Natronkalk unter Vorlage von 20 cbcm $1/2$ Normalsäure bestimmt (S. 155).

3. Kohlensäure. In 4 bis 5 g Substanz wird die Kohlensäure mit Hülfe des Geißler'schen Apparates bestimmt (S. 169).

4. Wasser. Wie unter a 5, S. 178 zu bestimmen.

5. Sand, Thon und dergleichen. 10 g Substanz werden in einem Kochfläschchen mit etwa 40 cbcm Salpetersäure gekocht, die Lösung wird mit Wasser verdünnt, filtrirt, der Rückstand bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

c) Mineralphosphate.

(Apatite, Phosphorite, Koprolithen und Osteolithen, Navassa- und Sombrerophosphat.)

1. Phosphorsäure. a) 10 g Substanz erhitzt man im Halbliterkolben mit etwa 40 cbcm Salzsäure eine halbe Stunde lang, verdünnt mit etwa 300 cbcm Wasser, läßt erkalten, füllt bis zur Marke auf und schüttelt um. 50 cbcm der (unfiltrirten) Lösung werden auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, den Rückstand nimmt man mit Salpetersäure auf, spült die Lösung in

ein 100-cbcm-Fläschchen, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, fällt 40 cbcm des Filtrats mit 120 bis 160 cbcm Molybdänlösung aus und behandelt weiter nach S. 151.

Das Gewicht der $Mg_2 P_2 O_7$ mit 160 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt, oder mit 349·3 multiplicirt, den Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk ($Ca_3 P_2 O_8$) in Procenten an.

b) Ein nicht so genaues, aber schneller auszuführendes (auch für Guanophosphate anwendbares) Verfahren ist das folgende*).

Man messe 110 cbcm verdünnter 5procentiger Schwefelsäure ab und zerreibe 5 g Phosphorit in einer Ausgußreibschale mit etwa 10 cbcm und nach einigen Minuten mit weiteren 10 cbcm der Säure zu einem dicklichen zarten Brei. Man verdünne dann mit wenig Wasser, lasse etwas absetzen, gieße vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen Viertelliterkolben ab, zerreibe die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit der Säure, bis in dieser Weise zuletzt alles Pulver aus der Reibschale in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, gießt den Rest der 110 cbcm Säure zu, fügt, wenn nöthig, noch so viel Wasser zu, daß das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 cbcm beträgt und läßt mindestens 4 Stunden unter öfterem Umschwenken des Kolbens stehen. Man füllt dann mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt.

100 cbcm des Filtrats werden in ein 200-cbcm-Fläschchen gebracht, mit Natronlauge versetzt, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht. Durch Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure macht man die Flüssigkeit wieder klar, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um, versetzt 50 cbcm mit 2 bis 3 Tropfen einer gesättigten wässerigen Lösung von Citronensäure (durch welche die Ausfällung des Eisen- und Thonerdephosphates verhindert wird), fügt 10 cbcm essigsaurer Natronlösung hinzu und titrirt mit Uranlösung (S. 153).

Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben den Gehalt an Phosphorsäure, oder dieselben mit 2·183 multiplicirt, den Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk ($Ca_3 P_2 O_8$) in Procenten an.

2. Kohlensäure. In 4 bis 5 g Substanz bestimmt man die Kohlensäure mit Hülfe des Apparates von Geißler (S. 169).

3. Feuchtigkeit. Circa 5 g Substanz werden bei 110° im Trockengläschen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

---

*) Vergl. Fresenius, Neubauer u. Luck, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10, 146; ferner E. Schumann, Anleitung zur Untersuchung künstl. Düngemittel &c., S. 47; sowie E. Wolff, Anleitung z. chem. Unters. landw. wichtiger Stoffe, S. 146.

2. Untersuchung der Superphosphate.

1. In Wasser lösliche Phosphorsäure. 20 g Substanz übergießt man in einer Ausgußreibschale mit 50 bis 60 cbcm Wasser, rührt um, läßt einige Secunden absitzen und gießt das Wasser mit den darin suspendirten Theilen in einen Literkolben. Der Rückstand wird mit neuem Wasser unter Vermeidung heftigen Druckes zerrieben, das Wasser nach kurzem Absitzen in den Literkolben abgegossen, der Rückstand nochmals vorsichtig zerrieben und schließlich alle Substanz in den Literkolben gespült. Der Kolbeninhalt wird sogleich bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, einige Minuten heftig umgeschüttelt und sogleich durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt.

Etwa 25 cbcm des Filtrats versetzt man mit circa 5 cbcm essigsaurer Natronlösung; entsteht eine Trübung, so ist die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, entsteht keine Trübung, so ist sie nach der Uran-Titrirmethode zu bestimmen.

a) Molybdänmethode. 50 cbcm des Superphosphatauszuges (25 cbcm bei Superphosphaten von mehr als 10 Proc. löslicher Phosphorsäure) werden mit 100 bis 180 cbcm Molybdänlösung gefällt und nach S. 151 weiter behandelt.

Um den procentischen Phosphorsäuregehalt zu finden, multiplicirt man das Gewicht der $Mg_2 P_2 O_7$

mit 64, wenn 50 cbcm,
mit 128, wenn 25 cbcm

des Superphosphatauszuges ausgefällt wurden.

b) Uran-Titrirmethode. 50 cbcm des Superphosphatauszuges werden mit 10 cbcm essigsaurer Natronlösung versetzt und nach S. 153 mit Uranlösung titrirt.

Erfordert die erste Titration mehr als 25 cbcm Uranlösung, so wendet man beim zweiten und eventuell dritten Versuch nur 25 cbcm des Superphosphatauszuges unter Zusatz von 25 cbcm Wasser an.

Im letzteren Falle geben die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung direct den Phosphorsäuregehalt in Procenten an; waren dagegen 50 cbcm Superphosphatlösung zum Titriren verwendet, so ist die Anzahl der Cubikcentimeter Uranlösung durch 2 zu dividiren, um den procentischen Phosphorsäuregehalt zu finden.

2. Gesammtphosphorsäure. Die Summe der löslichen und unlöslichen Phosphorsäure des Superphosphates wird, jenachdem das Superphosphat aus Knochenphosphaten, aus Guanophosphaten oder aus Mineralphosphaten dargestellt ist, nach einer der auf S. 178 u. 179 angegebenen Methoden bestimmt.

3. Zurückgegangene Phosphorsäure (s. S. 60). Bekanntlich setzt

sich die Gesammt-Phosphorsäure (G) der aus Mineralphosphaten bereiteten Superphosphate zusammen aus:

a) Löslicher Phosphorsäure,
b) Zurückgegangener Phosphorsäure,
c) Unaufgeschlossener „

Sind also G und a bekannt, so ist nur noch c zu bestimmen, um b durch Rechnung zu finden, denn wenn $G = a + b + c$ ist, so ist

$$b = G - (a + c).$$

Die unaufgeschlossene Phosphorsäure (c) wird aber gefunden, wenn man das Superphosphat mit Wasser (welches die lösliche Phosphorsäure entfernt), darauf mit citronensaurem Ammoniak (welches die zurückgegangene Phosphorsäure löst) auswäscht, und den Phosphorsäuregehalt des Rückstandes bestimmt.

Ausführung: 5 g Superphosphat werden mit Wasser sehr fein gerieben, auf ein kleines Faltenfilter gespült und mit Wasser auf circa 200 bis 250 cbcm Filtrat ausgewaschen. Das abgetropfte Filter mit Inhalt wird in ein Becherglas gebracht, mit 100 cbcm citronensaurem Ammoniak (S. 172) übergossen, mit einem Glasstabe zerrührt, bei 40° C. und unter häufigem Umrühren 1/2 Stunde digerirt. Darauf bringt man den Inhalt des Becherglases auf ein Faltenfilter, wäscht den Rückstand mit verdünntem citronensauren Ammoniak (S. 173) nach, trocknet und verascht ihn, bringt die Asche in ein 200-cbcm-Kölbchen, übergießt sie mit Salzsäure, erhitzt eine halbe Stunde lang, fügt Wasser hinzu, läßt erkalten und füllt bis zur Marke auf. 100 cbcm der (unfiltrirten) Lösung dampft man darauf im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salpetersäure auf, spült die Lösung in ein 100-cbcm-Kölbchen, verdünnt bis zur Marke, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter, fällt 50 cbcm des Filtrats mit 100 bis 120 cbcm Molybdänlösung aus und verfährt weiter nach S. 151.

Das Gewicht der $Mg_2 P_2 O_7$ mit 51·2 multiplicirt, giebt den Gehalt des Superphosphats an unaufgeschlossener Phosphorsäure in Procenten an.

3. Untersuchung des Salpeters.

a) Natron- (Chili-) Salpeter.

Feuchtigkeit und Stickstoff*). Annähernd 15 g sehr feinkörnigen mit Salzsäure ausgewaschenen Quarzsandes bringt man in einen Platintiegel, glüht, läßt im Exsiccator erkalten und wägt. Auf die Oberfläche des Sandes bringt man jetzt circa 2 g des zu prüfenden Salpeters, wägt und trocknet darauf den Tiegelinhalt bei 130° C. bis zu constantem Gewicht. Nachdem das Gewicht des

* Vergl. die Abhandlung von Märcker, Zeitschr. f. anal. Chemie 12, 281.

Tiegels + Inhalt notirt ist, schüttet man den Tiegelinhalt in eine Reibschale, bringt die vorsichtig gemengte Substanz ohne Verlust in den Tiegel zurück und erhält den Tiegel etwa 3 Stunden lang im Glühen, doch so, daß nur ungefähr 1/3 des Tiegels zum Glühen kommt. Man läßt dann im Exsiccator erkalten, wägt, glüht nochmals 1 Stunde, wägt wieder und glüht abermals, falls noch eine Gewichtsabnahme seit der letzten Wägung stattgefunden haben sollte.

Die durch das Glühen bewirkte Gewichtsabnahme des Tiegels wird als Salpetersäureanhydrit (N_2O_5), welches durch die Kieselsäure des Quarzsandes aus der Verbindung mit Natron abgeschieden wird, in Rechnung gebracht.

Beispiel:

Tiegel + Sand + feuchte Substanz	47·271 g
Tiegel + Sand	45·321 „
Feuchte Substanz	1·950 g

Tiegel + Sand + feuchte Substanz	47·271 g
Tiegel + Sand + trockene „	47·199 „
Feuchtigkeit	0·072 g

1·950 : 0·072 = 100 : x,

x = 3·69 Proc. Feuchtigkeit

Tiegel + Sand + trockene Substanz. . . .	47·199 g
Tiegel + Sand + geglühte „	46·058 „
Glühverlust	1·141 g N_2O_5

= 0·2958 g Stickstoff

1·950 : 0·2958 = 100 : x,

x = 15·17 Proc. Stickstoff.

b) Kalisalpeter.

1. Feuchtigkeit und Stickstoff werden wie beim Natronsalpeter bestimmt.

2. Kali. Man löst 10 g Substanz in Wasser zu 1 L Flüssigkeit, dampft 25 cbcm der Lösung unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, nimmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, fügt 7 cbcm Platinlösung hinzu und behandelt weiter nach S. 166.

Das Gewicht des Kaliumplatinchlorids mit 77·2 multiplicirt, giebt den Kaligehalt der Substanz in Procenten an.

4. Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks.

1. Stickstoff. 10 g Substanz werden in Wasser zu $1/2$ Liter gelöst und 10 cbcm dieser Lösung im Azotometer (S. 159) zersetzt.

Das Gewicht des gefundenen Stickstoffs in Grammen mit 500 multiplicirt, giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Procenten an.

2. Feuchtigkeit. 6 bis 8 g Substanz werden bei 100° C. im Trockengläschen getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Feuchtigkeitsgehalt berechnet.

3. Qualitative Prüfung auf Rhodanammonium. Eine wässerige Lösung der Substanz wird mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung und Salzsäure versetzt, worauf bei Gegenwart von Rhodanammonium eine blutrothe Färbung entsteht.

5. Untersuchung des (reinen) Blutmehls und Ledermehls.

1. Stickstoff. 0·5 bis 0·7 g Substanz werden unter Vorlage von 20 cbcm $1/2$ Normalschwefelsäure mit Natronkalk verbrannt (S. 155).

2. Feuchtigkeit. 5 bis 6 g Substanz werden bei 110° C. im Trockengläschen getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

3. (Phosphorsäure.) 5 g Substanz vermischt man mit 20 g eines feingeriebenen Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen Kalisalpeter und trockenem kohlensaurem Natron, erhitzt die Mischung bei anfangs gelinder, allmählich bis zur Rothgluth gesteigerter Hitze. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergießt ihn mit etwa 100 cbcm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglase und läßt von der Seite 80 cbcm Salpetersäure zufließen. Nachdem sich die Schmelze gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale, wäscht Tiegel, Becherglas und Filter mit Wasser nach, engt das Filtrat auf etwa 100 cbcm ein, fällt mit 100 cbcm Molybdänlösung aus und verfährt weiter nach S. 151. (Die ammoniakalische Lösung des phosphormolybdänsauren Ammoniaks läßt man eine halbe Stunde zur Abscheidung etwaiger Kieselsäure im bedeckten Becherglase stehen, filtrirt darauf und fügt Magnesiamixtur hinzu.)

6. Untersuchung des Peruguano.

1. Stickstoff. 0·5 bis 0·7 g Substanz werden mit Hülfe der Drahtspirale (S. 157) mit Natronkalk vermengt und unter Vorlage von 20 cbcm 1/2 Normalschwefelsäure verbrannt (S. 155).

Ist der Peruguano sehr feucht, so verreibt man ihn zuvor mit 2 Theilen eines aus 100 g gebranntem Gyps und circa 3 cbcm reiner concentrirter Schwefelsäure *) bestehenden Gemenges, und verwendet 1·5 bis 2·0 g dieses Gemenges für die Stickstoffbestimmung.

2. Phosphorsäure. Man kocht, wie auf S. 179 unter b. 1. angegeben, 10 g Substanz in einem Halbliterkolben eine viertel Stunde lang mit 100 cbcm Wasser und 40 cbcm concentrirter Salpetersäure, fügt 10 cbcm Salzsäure und 2 g chlorsaures Kali hinzu, kocht noch eine halbe Stunde lang, verdünnt auf 500 cbcm, fällt 50 cbcm des Filtrats mit 150 cbcm Molybdänlösung aus und verfährt weiter nach S. 151.

Das Gewicht der $Mg_2 P_2 O_7$ mit 64 multiplicirt, giebt den Phosphorsäuregehalt der Substanz in Procenten an.

3. Feuchtigkeit. Beim Trocknen verliert der Peruguano außer seinem Feuchtigkeitsgehalt zugleich auch den in Form von flüchtigen Ammoniakverbindungen vorhandenen Stickstoff, weshalb es nothwendig ist, die Menge des letzteren zu bestimmen, um aus dem gesammten Gewichtsverlust, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können.

Die für die Feuchtigkeitsbestimmung des Peruguano nöthigen Apparate zeigen Fig. 26 und 27 **).

Man wägt von dem zu untersuchenden Guano 1 bis 2 g in einem kleinen Porcellanschälchen (Fig. 26) ab und bringt dasselbe in die Mitte der Röhre *m n*, welche in der aus der Figur ersichtlichen Weise von dem Wasserbade *a* umschlossen und an beiden Seiten mit demselben verlöthet ist. Bei *m* verschließt man die Röhre mit dem vorn offenen und mit Bimssteinstückchen, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, angefüllten Röhre, legt bei *n* den mit 20 cbcm 1/2 Normalschwefelsäure gefüllten Kugelapparat an und verbindet die Spitze desselben bei *d* mit einem Aspirator, mit Hülfe dessen man einen langsamen Strom Luft durch den Apparat saugt.

Fig. 26.



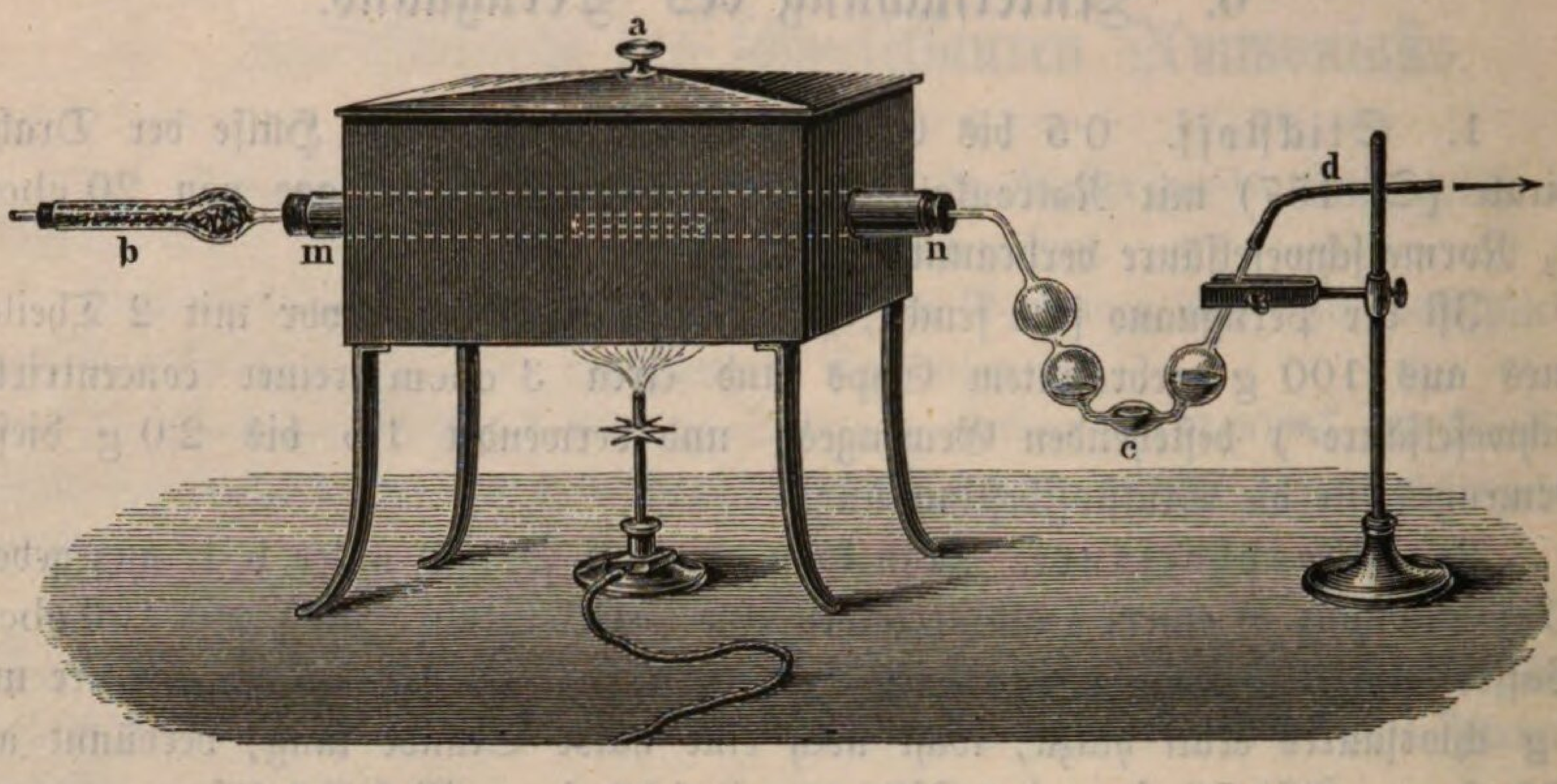
Nach Verlauf einer Stunde ist das Trocknen beendet, und man erfährt durch Wägen des im Exsiccator erkalteten Schiffchens den entstandenen Gewichts-

*) Beim Vermengen des sehr feuchten Peruguano mit gebranntem Gyps entweicht eine erhebliche Menge von Ammoniak, die Anwendung von „saurem" Gyps ist daher durchaus nothwendig.

**) Frühling und Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien ɪc. 1876, S. 173.

verlust der Substanz. Der Inhalt des Kugelapparates wird in eine Porcellanschale gespült, durch Titration mit 1/4 Normalnatron das aus dem Guano ent-

Fig. 27.



wichene Ammoniak gefunden, letzteres von dem gesammten Gewichtsverlust abgezogen und der Rest als Feuchtigkeit in Rechnung gebracht.

4. Asche. 5 g Substanz werden im Platintiegel bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche gewogen.

7. Untersuchung des aufgeschlossenen Peruguano.

1. Stickstoff. Wird wie im rohen Peruguano bestimmt.

2. Lösliche Phosphorsäure. Wird wie in den Superphosphaten S. 181) bestimmt.

8. Untersuchung des Knochenmehls.

1. Phosphorsäure, Asche, Sand. 5 g Substanz werden im Platintiegel anfangs gelinde erhitzt, darauf im schräg gelegten Tiegel unter Luftzutritt schwach geglüht, bis der Rückstand weiß gebrannt ist. Nachdem die Asche darauf mit kohlensaurer Ammonlösung befeuchtet, getrocknet, schwach geglüht und gewogen ist, wird sie in etwas Wasser und etwa 15 cbcm Salpetersäure durch längeres Kochen gelöst, die Lösung in einen Halbliterkolben filtrirt, der sandige Rückstand auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen. Der letztere giebt getrocknet und geglüht den vorhandenen Sand (und Thon) an.

Das Filtrat versetzt man mit Natronlauge, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, wodurch die Lösung

sich wieder klärt, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und titrirt 50 cbcm mit Uranlösung nach S. 153.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben den Phosphorsäuregehalt des Knochenmehls direct in Procenten an.

Sollte auf Zusatz von essigsaurem Natron eine Trübung entstehen, so fällt man 50 cbcm der Lösung mit 120 bis 140 cbcm Molybdänlösung und verfährt weiter nach S. 151.

2. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von 20 cbcm $^1/_2$ Normalschwefelsäure mit Natronkalk verbrannt (S. 155).

3. Feuchtigkeit. 4 bis 5 g werden bei 110° C. im Trockengläschen getrocknet und aus der Gewichtsabnahme der procentische Feuchtigkeitsgehalt berechnet.

4. Grad der Feinheit. Für die Werthbestimmung des Knochenmehls ist auch der Grad der Feinheit von Wichtigkeit. Um diesen in Zahlen auszudrücken, schüttelt man 50 bis 100 g des zu prüfenden Knochenmehls durch Siebe, als welche man sich nach Stohmann's Vorschlag passend der drei feinsten Siebe bedient, welche vom Mechanikus Hugershoff in Leipzig geliefert werden. Nr. I der Siebe hat auf einem Quadratcentimeter 1089 Maschen; Nr. II 484 Maschen; Nr. III 256 Maschen; auf einen Quadratmillimeter kommen demnach bei

I	. . . .	11 Maschen,
II	. . . .	5 "
III	. . . .	$2^1/_2$ "

Der auf dem Siebe III zurückbleibende Rest wird als Nr. IV bezeichnet.

9. Untersuchung des aufgeschlossenen Knochenmehls.

1. Lösliche Phosphorsäure. Wird wie in den Superphosphaten bestimmt (S. 181).

2. Gesammt-Phosphorsäure. 10 g Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 cbcm Wasser und 40 cbcm Salpetersäure unter portionsweisem Hinzufügen von 2 bis 3 g chlorsaurem Kali und 10 cbcm Salzsäure eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, indem man das an den Wandungen des Kolbens Haftende von Zeit zu Zeit durch Schwenken des Kolbens abspült. Man verdünnt darauf mit Wasser, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. In 50 cbcm des Filtrats wird die Phosphorsäure nach S. 153 mit Uranlösung titrirt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung mit 2 dividirt geben den Phosphorsäuregehalt in Procenten an.

3. Stickstoff. Wird wie im unaufgeschlossenen Knochenmehl bestimmt.

10. Untersuchung des Hornmehls, Fischmehls (Fischguano) und Fleischmehls.

1. Stickstoff. Annähernd 0·7 g Substanz werden unter Vorlage von 20 cbcm $^1/_2$ Normalschwefelsäure mit Natronkalk verbrannt (S. 155).

2. Phosphorsäure. 2·5 g Substanz werden mit 8 g eines sehr feingeriebenen Gemenges von gleichen Gewichtstheilen Kalisalpeter und trockenem kohlensauren Natron gemengt und das Gemenge anfangs längere Zeit bei gelinder, dann stärkerer Hitze, zuletzt bei Rothgluth bis zum Schmelzen erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergießt ihn mit etwa 100 cbcm Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas und läßt von der Seite 30 bis 35 cbcm Salpetersäure zufließen.

Nachdem sich die Schmelze gelöst hat, spült man die Flüssigkeit in einen Viertelliterkolben, setzt Natronlauge hinzu, bis eine bleibende schwache Trübung entsteht, die man durch einige Tropfen Salpetersäure wieder verschwinden macht, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in 50 cbcm des Filtrats die Phosphorsäure durch Uranlösung nach S. 153.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung geben direct die Phosphorsäureprocente der Substanz an.

Entsteht auf Zusatz von essigsaurem Natron eine Trübung, so ist die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (S. 151) zu bestimmen.

3. Asche, Sand, Feuchtigkeit. Wie bei Knochenmehl (S. 186) angegeben zu bestimmen.

11. Untersuchung der Kalisalze.

1. Kali. Die feingeriebene Substanz bringt man in einen Literkolben, gießt etwa 400 cbcm Wasser darauf, erhitzt zum Sieden und fügt tropfenweise Chlorbariumlösung hinzu so lange noch ein Niederschlag dadurch hervorgebracht wird. Der schwefelsaure Baryt setzt sich fast augenblicklich ab, so daß man leicht einen erheblichen Ueberschuß von Chlorbarium vermeiden kann. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt durch ein trockenes Filter, dampft einen abgemessenen Theil des Filtrats mit Platinchlorid zur Trockne und behandelt weiter nach S. 166.

Je nach dem verschiedenen Gehalt der in den Handel kommenden Düngesalze sind dabei die folgenden Verhältnisse zu empfehlen.

a) Kalisalze mit weniger als 20 Proc. Kali

(roher und präparirter Kainit, Carnallit, rohes schwefelsaures Kali, roher schwefelsaurer Kalimagnesiadünger).

20 g Substanz auf 1 L Lösung; 50 cbcm Filtrat mit 40 cbcm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 19·3 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

b) Kalisalze mit 20 bis 30 Proc. Kali

(krystallisirte schwefelsaure Kalimagnesia, concentrirter Kalidünger).

20 g Substanz auf 1 L Lösung; 25 cbcm Filtrat mit 20 cbcm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 38·6 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

c) Kalisalze mit 30 bis 40 Proc. Kali

(dreifach und vierfach concentrirter Kalidünger, schwefelsaures Kali).

15 g Substanz auf 1 L Lösung; 20 cbcm Filtrat mit 15 cbcm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 64·33 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

d) Kalisalze mit mehr als 40 Proc. Kali

(fünffach concentrirtes Kalisalz, Chlorkalium, reines schwefelsaures Kali).

10 g Substanz auf 1 L Lösung; 25 cbcm Filtrat mit 15 cbcm Platinlösung abgedampft; Kaliumplatinchlorid mit 77·2 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt an.

---

2. Wasser. 4 bis 5 g Substanz werden in einem bedeckten Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der procentische Wassergehalt berechnet.

3. Unlösliches. 10 g Substanz werden in einer Porcellanschale mit etwa 100 cbcm Wasser übergossen, bis zum Sieden erhitzt und die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt. Der Rückstand wird nochmals mit 100 cbcm Wasser bei Siedetemperatur behandelt, darauf auf das Filter gebracht, mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

12. Untersuchung der Düngermischungen.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate.)

1. Lösliche Phosphorsäure und Gesammt-Phosphorsäure. Wie in den einfachen Superphosphaten zu bestimmen (S. 181).

2. Kali. Man bringt 20 g Substanz in eine Porcellanschale, übergießt sie mit etwa 150 cbcm Wasser, erhitzt zum Sieden, gießt nach einigem Stehen die Flüssigkeit in einen Literkolben ab, erhitzt den Rückstand nochmals mit etwa 150 cbcm Wasser und spült darauf das Ganze in den Literkolben. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 50 cbcm des Filtrats bringt man in eine Porcellanschale, erhitzt zum Sieden, versetzt mit Chlorbariumlösung, so lange Niederschlag erfolgt, fügt darauf Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaction hinzu, filtrirt und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction nach. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so lange Niederschlag erfolgt, und unter Nachwaschen mit heißem Wasser in eine tarirte Platinschale filtrirt. Den Inhalt der Platinschale dampft man auf dem Wasserbade oder über einem geeigneten Gasbrenner zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Vermeidung zu hoher Temperatur bis zur vollständigen Verflüchtigung der Ammoniaksalze, wägt die erkaltete Schale auf einer Tarirwage, nimmt den Salzrückstand mit etwas Wasser auf, filtrirt durch ein kleines Filter in eine Porcellanschale, wäscht sorgfältig mit Wasser nach, fügt dem Filtrat auf je 0·1 g Salzrückstand $3\frac{1}{2}$ cbcm Platinlösung hinzu, dampft im Wasserbade zur Trockne und behandelt weiter nach S. 166.

Das Kaliumplatinchlorid mit 19·3 multiplicirt, giebt den procentischen Kaligehalt der Substanz an.

3. Stickstoff. a) Ist der Stickstoff ausschließlich in Form von Ammoniaksalz vorhanden, so übergießt man 20 g Substanz in einem Halbliterkolben mit etwa 400 cbcm Wasser, läßt etwa eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln stehen, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und bringt 10 cbcm in das Azotometer (S. 159).

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffs in Grammen multiplicirt mit 250 giebt den Stickstoffgehalt der Substanz in Procenten an.

b) Ist auch Stickstoff in Form von organischer Substanz vorhanden, so werden 0·7 bis 1·0 g mit Natronkalk verbrannt (S. 155).

c) Findet sich der Stickstoff ganz oder zum Theil in Form von Salpetersäure vor, so werden 0·7 bis 1·0 g nach der Methode von Dumas (S. 158) behandelt.

V. Verarbeitung der Platin-, Uran- und Molybdän-Rückstände.

1. Platinrückstände.

Die bei der Kalibestimmung abfallenden Platinrückstände bestehen a) aus dem noch in den Filtern befindlichem Kaliumplatinchlorid, b) aus den alkoholischen Waschflüssigkeiten, welche Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorbarium ꝛc. enthalten.

Versetzt man diese alkoholische Lösung mit überschüssigem Chlorkalium, so wird das Platin als Kaliumplatinchlorid gefällt, und erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit Alkohol, Wasser und kohlensaurem Natron, so wird das mit dem Chlorkalium verbundene Platinchlorid zersetzt, indem das Natrium des kohlensauren Natrons unter Entweichen der Kohlensäure sich mit dem Chlor des Platinchlorids verbindet und das dabei oxydirte Platin durch den Alkohol unter Bildung von Aldehyd, Essigsäure ꝛc. desoxydirt wird. Es entsteht Platinmohr, der durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure vollkommen gereinigt werden kann.

Ausführung. Die in einer Flasche angesammelte alkoholische Waschflüssigkeit versetzt man mit so viel gesättigter wässeriger Lösung von reinem Chlorkalium, als zum Ausfällen des vorhandenen Platins erforderlich ist. Man läßt den Niederschlag 24 Stunden absetzen, hebert dann den überstehenden Alkohol ab und spült den Bodensatz mit einem Theil des abgeheberten Alkohols in eine Porzellanschale. Hierzu schüttet man das noch in den Filtern befindliche Kaliumplatinchlorid, kocht die leeren Filter einige Male mit Wasser aus, gießt auch diese Auszüge in die Porcellanschale, fügt endlich noch kohlensaures Natron bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und läßt die Schale unter öfterem Umrühren einige Stunden auf dem Dampfapparat stehen. Hat der Platinmohr sich gut abgesetzt und ist die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich (von organischen Substanzen herrührend) gefärbt, so gießt man letztere ab, läßt sie durch ein Filter laufen, reinigt den Platinmohr durch wiederholte Behandlung mit heißem Wasser, verdünnter Salzsäure, darauf concentrirter reiner Salzsäure bei Siedetemperatur, und wäscht ihn schließlich auf dem Filter so lange mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirt.

Man läßt den Platinmohr bei Zimmertemperatur abtrocknen (bei höherer Temperatur würde das Filter verglimmen) und verwendet ihn dann, wie auf S. 175 angegeben, zur Darstellung der Platinlösung.

2. Uranrückstände.

Das bei Titrirung der Phosphorsäure erhaltene phosphorsaure Uranoxyd wird in concentrirter roher Salzsäure unter Zufügen von etwas Salpetersäure (um etwa vorhandenes Eisenoxydul zu oxydiren) gelöst. Man verdünnt das Filtrat, erwärmt, fügt so lange Soda hinzu, bis das Eisenoxyd sich in Flocken abscheidet, filtrirt wieder und versetzt das Filtrat mit Magnesiamixtur. Nach 12 bis 24 Stunden prüft man, ob sämmtliche Phosphorsäure ausgefällt ist, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, entfernt durch längeres Erwärmen die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure, fügt noch etwas Salmiak hinzu und fällt darauf aus warmer Lösung das Uranoxyd durch Zusatz von Ammoniak. Das Uranoxydhydrat wäscht man, zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak, aus und löst es in Essigsäure*).

3. Molybdänrückstände.

Unter den verschiedenen zur Wiedergewinnung der Molybdänsäure vorgeschlagenen Methoden wird gewöhnlich diejenige von Muck**) als die empfehlenswertheste bezeichnet. Dieselbe beruht auf einem Ausfällen der Molybdänsäure aus den vereinigten sauren und ammoniakalischen Flüssigkeiten mittelst phosphorsaurem Natron; da aber das phosphormolybdänsaure Ammoniak nur in einem erheblichen Ueberschuß von molybdänsäurehaltiger Flüssigkeit unlöslich ist, so kann diese Methode nur einen geringen Bruchtheil der Molybdänsäure wiedergewinnen lassen. Außerdem ist sie sehr umständlich und zeitraubend.

Verf. wendet seit einigen Jahren das folgende sehr einfache und empfehlenswerthe Verfahren an:

Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden in einer etwa 10 L fassenden Flasche (*A*), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (*B*) angesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen Orte aufgestellter Windofen geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa 5 L fassende Porcellanschale trägt, darauf gesetzt***). Der Inhalt der Flasche *A* wird klar abgehebert in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa 1$^1/_2$ L abgedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porcellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man läßt die Porcellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche *A* zurückgießt, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt nun die aus der Flasche *B* inzwischen abgeheberte ammoniakalische

*) E. Reichardt, in Fresen. Zeitschrift f. anal. Chemie 13, 310.

**) Zeitschr. f. anal. Chemie 8, 377.

***) Wird die Porcellanschale über freiem Feuer mit untergelegtem Drahtnetz, oder selbst im Sandbade erhitzt, so zerspringt sie in Folge der sich abscheidenden Kruste von Molybdänsäure regelmäßig.

Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man läßt abdampfen, bis schließlich sämmtliche Flüssigkeit *B* in die Schale gebracht und auf etwa $1^1/_2$ L eingeengt worden ist; man filtrirt heiß durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und läßt einige Tage kalt stehen.

Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisirten molybdänsauren Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und verwendet es dann zur Bereitung der Molybdänlösung (S. 171).

Die Mutterlaugen engt man bis auf etwa $^1/_2$ L ein, läßt auskrystallisiren, gießt die zweite Mutterlauge fort, läßt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

Der Verlust an Molybdänsäure ist bei dieser sehr bequemen Methode äußerst gering.

Anhang.

Atomgewichte der wichtigeren Elemente.

(Wasserstoff = 1.)

Name des Elementes	Zeichen	Gewicht eines Atoms	Name des Elementes	Zeichen	Gewicht eines Atoms
Aluminium	Al	27·4	Magnesium	Mg	24·0
Antimon	Sb	122·0	Mangan	Mn	55·0
Arsen	As	75·0	Molybdän	Mo	96·0
Barium	Ba	137·0	Natrium	Na	23·0
Blei	Pb	207·0	Phosphor	P	31·0
Bor	B	11·0	Platin	Pt	198·0
Brom	Br	80·0	Quecksilber	Hg	200·0
Calcium	Ca	40·0	Sauerstoff	O	16·0
Chlor	Cl	35·5	Schwefel	S	32·0
Chrom	Cr	52·4	Silber	Ag	108·0
Eisen	Fe	56·0	Silicium	Si	28·0
Fluor	Fl	19·0	Stickstoff	N	14·0
Jod	J	127·0	Strontium	Sr	87·5
Kalium	K	39·1	Uran	Ur	118·8
Kohlenstoff	C	12·0	Wasserstoff	H	1·0
Kupfer	Cu	63·4	Zink	Zn	65·0

Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen.

Gesucht	Gefunden	Factor
Ammoniak NH_3	Chlorammonium NH_4Cl	0·318
Ammoniak $2(NH_3)$	Schwefelsäure SO_3	0·425
Ammoniak NH_3	Stickstoff N	1·214
Chlorkalium 2KCl	Kaliumplatinchlorid $(KCl)_2, PtCl_4$	0·305
Chlornatrium NaCl	Chlor Cl	1·649
Kali K_2O.	Chlorkalium 2(KCl)	0·632
Kali K_2O.	Kaliumplatinchlorid $(KCl)_2, PtCl_4$	0·193
Kalk CaO	Kohlensäure CO_2.	1·273
Kalk CaO.	Kohlensaurer Kalk $CaCO_3$	0·560
Kohlensaurer Kalk $CaCO_3$. . . .	Kohlensäure CO_2	2·273
Kohlensaure Magnesia $MgCO_3$. .	Kohlensäure CO_2	1·909
Kohlensaure Magnesia $MgCO_3$. .	Pyrophosphors. Magnesia $Mg_2P_2O_7$	0·757
Magnesia 2MgO	Pyrophosphors. Magnesia $Mg_2P_2O_7$	0·360
Phosphorsäure P_2O_5	Pyrophosphors. Magnesia $Mg_2P_2O_7$	0·640
Phosphorsäure P_2O_5	Phosphorsaurer Kalk $Ca_3P_2O_8$.	0·458
Phosphorsäure P_2O_5	Phosphors. Eisenoxyd $2(FePO_4)$.	0·470
Phosphorsäure P_2O_5	Pyrophosphors. Natron $Na_4P_2O_7$	0·534
Phosphorsaurer Kalk $Ca_3P_2O_8$.	Phosphorsäure P_2O_5	2·183
Phosphorsaurer Kalk $Ca_3P_2O_8$.	Pyrophosphors. Magnesia $Mg_2P_2O_7$	1·396
Salpetersäure N_2O_5	Ammoniak $2(NH_3)$	3·176
Salpetersäure N_2O_5	Stickstoff 2N	3·857
Schwefelsäure SO_3	Schwefelsaurer Baryt $BaSO_4$ . .	0·343
Schwefelsaures Kali K_2SO_4 . . .	Kaliumplatinchlorid $(KCl)_2, PtCl_4$	0·356
Schwefelsaurer Kalk $CaSO_4$ . . .	Schwefelsaurer Baryt $BaSO_4$ . .	0·583
Stickstoff N	Ammoniak NH_3	0·823
Stickstoff 2N	Schwefelsäure SO_3	0·350
Stickstoff 2N	Salpetersäure N_2O_5	0·259

Alphabetisches Sachregister.

K.

L.

M.

N.

O.

P.